

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235479

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

---

(51)Int.Cl. C08L101/00  
C08K 3/18  
C08K 3/30  
C08K 3/32  
C08L 33/06  
C08L 33/14  
H01M 10/40  
// H01M 6/18

---

(21)Application number : 08-067108

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1996

(72)Inventor : YANAI MASAHIRO  
OSAWA TOSHIYUKI

---

## (54) IONICALLY CONDUCTIVE SOLID POLYELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ionically conductive solid polyelectrolyte having a high ionic conductivity by incorporating specific electrolytic salts into a matrix comprising a composite of cross-linkable polymers having different elastic moduli.

**SOLUTION:** Equal amts. of electrolytic salts represented by formulas  $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$  (wherein X is N, C, B, or CR; R is an alkyl; and (n) is 1-3) and  $\text{M}(\text{BF}_4)$  (wherein M is an alkali metal, etc.) are dissolved in a propylene carbonate-dimethyl carbonate mixture, etc. Thus obtd. soln. is mixed with a monofunctional monomer (e.g. ethoxydiethylene glycol acrylate), a polyfunctional monomer (e.g. trimethylolpropane triacrylate), and a photopolymn. initiator to give photopolymerizable soln. A. Photopolymerizable soln. B is prepd. in the same way by changing the monomer ratio only. Soln. A is poured in a certain container to form a thin film and hardened by irradiating with ultraviolet rays. Soln. B is cast onto the above-formed film and hardened by irradiating with ultraviolet rays to give an ionically conductive solid polyelectrolyte having a viscoelastic modulus of 104-106dyn/cm<sup>2</sup> and an ionic conductivity of 10<sup>-4</sup>-10<sup>-2</sup>S/cm.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3423832

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The ion conductivity solid polymer electrolyte characterized by a matrix being the composite of the bridge formation mold macromolecule of at least two sorts of different elastics modulus in the solid polymer electrolyte which contains an electrolyte salt and makes a bridge formation mold macromolecule a matrix.

[Claim 2] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1 with which at least one sort of bridge formation mold macromolecules carry out the bridge formation polymerization of the bridge formation polymerization nature constituent containing a monofunctional nature monomer and a polyfunctional monomer, and are formed.

[Claim 3] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1 or 2 which is that in which a monofunctional nature monomer and/or a polyfunctional monomer contain hetero atoms other than carbon.

[Claim 4] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, or 3 with which at least one sort of bridge formation mold macromolecules carry out the bridge formation polymerization of the bridge formation polymerization nature constituent containing a photopolymerization initiator and a thermal polymerization initiator, and are formed.

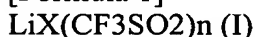
[Claim 5] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, 3, or 4 whose composite of a bridge formation mold macromolecule is the laminated material of the bridge formation mold macromolecule of at least two sorts of different elastics modulus.

[Claim 6] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, 3, or 4 whose composite of a bridge formation mold macromolecule is a distributed object which made homogeneity distribute the particle of at least one or more sorts of bridge formation mold macromolecules into the matrix layer which consists of at least one or more sorts of bridge formation mold macromolecules with which elastics modulus differ.

[Claim 7] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 6 with which the bridge formation mold macromolecule layer which a particle carries out [ layer ] the heat bridge formation polymerization of the heat cross-linking polymerization nature constituent, is created [ layer ], and carried out homogeneity distribution of said particle carries out the optical bridge formation polymerization of the optical cross-linking polymerization constituent, and is formed.

[Claim 8] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 whose electrolyte salt is a sulfonate expressed with a bottom type (I).

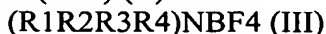
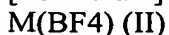
[Formula 1]



X is N, C, B, or CR radical (R is an alkyl group) among [type, and n is the integer of 1-3. ]

[Claim 9] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 8 which is what contains at least one sort of tetrafluoroborate chosen from the bottom type (II) and (III) the becoming group further as an electrolyte salt.

[Formula 2]



That R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> are the same or the alkyl group which may be different from each other, and M express alkali metal and alkaline earth metal among [type. ]

[Claim 10] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 whose class of electrolyte salt contained in each bridge formation mold macromolecule is a thing different,

respectively.

[Claim 11] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10 whose ion conductivity giant-molecule solid electrolyte is a thing containing propylene carbonate.

[Claim 12] The ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 11 whose ion conductivity giant-molecule solid electrolyte is what contains dimethyl carbonate further.

[Claim 13] The electrochemistry component which has an ion conductivity solid polymer electrolyte according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12 as a component.

[Claim 14] The electrochemistry component according to claim 13 in which an ion conductivity solid polymer electrolyte is formed by uniting with the configuration member of an electrochemistry component.

[Claim 15] The electrochemistry component according to claim 14 in which the member of an electrochemistry component is formed by the conductive polymer or conductive matter blend polymeric materials.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrochemistry component which used the new solid electrolyte and this solid electrolyte, especially a rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the electrochemistry component containing an electrolyte, a solid state (solidification) of the electrolyte is desired strongly. Conventionally, since the cell as an electrochemistry component is using the electrolytic solution, there is not only desiccation in the cell by the leakage of the electrolytic solution and volatilization of a solvent, but within a cell container (battery case), a diaphragm will be in dryness partially according to the bias of the electrolytic solution, and this causes a rise of internal impedance, or an internal short circuit. Moreover, what fully satisfies a working speed is not obtained in the solid electrolyte for a display of electrochromic DEPAISU. Using a solid polymer electrolyte as an approach for solving these faults is proposed. Although the solid solution of the matrix polymer and mineral salt containing an oxyethylene chain or an oxypropylene chain is mentioned as that example, this thing is a perfect solid-state, and although it is excellent in workability, compared with nonaqueous electrolyte 10<sup>-5</sup> S/cm and usual with a room temperature, it is low [ a thing / that ionic conductivity ] about triple figures. As an approach of improving this low conductivity, although using the solid polymer electrolyte film of the thin film of micron order is also proposed, it is difficult to control the thickness of the thin film of such micron order so that the electrolysis inside a cell becomes homogeneity, and it is low. [ of the dependability of the cell obtained ] In order to raise the ionic conductivity of a solid polymer electrolyte, the approach (JP,54-104541,A) of making dissolve the organic electrolytic solution in a macromolecule, and making it into a half-solid thing and the approach (JP,63-94501,A) of making it into the cross linked polymer which is made to carry out the polymerization reaction of the liquefied monomer which added the electrolyte, and contains an electrolyte are proposed. However, although the solid electrolyte obtained by the latter approach, including the problem that the solid-state reinforcement of the solid electrolyte obtained by the former approach is not enough has sufficient solid-state reinforcement, it includes the problem that it is still dissatisfied in respect of ionic conductivity. While excelling in ionic conductivity and homogeneity, gel has attracted attention recently as a solid electrolyte which has sufficient solid-state reinforcement for the use as a solid electrolyte for electrochemistry components. Since the reason has high ionic conductivity, it is excellent in homogeneity, and it can obtain sufficient solid-state reinforcement to use it as a solid electrolyte for electrochemistry components and also is rich in workability, it is because what was useful to improvement in the dependability of an electrochemistry component, and was especially excellent in repetition properties, such as a cell, is obtained. Moreover, the present condition is that what satisfies the requirements for both -- ionic conductivity is not yet enough although the solid electrolyte of the presentation containing the electrolytic solution has been developed in recent years and solid-state reinforcement is enough as an electrochemistry component, or solid-state reinforcement of ionic conductivity is not enough as an electrochemistry component although a high thing is obtained -- is not obtained. Therefore, if it applies to a thin component, it will be easy to start an inter-electrode short circuit and destruction of a component. the method of prevent the inter-electrode short circuit of an electrochemistry component etc. be propose by form a separator in make a porous body , a filler , etc. unify in a solid electrolyte as a means solve this in between -- \*\*\*\* ( JP,60-198787,A , JP,60-165058,A ) -- it be hard obtain a uniform electrolyte layer , and it be difficult to control so that the electrolysis inside a cell become homogeneity , the dependability of the

cell obtain be inadequate , and it lead to the increment in internal resistance by these approaches . Moreover, although the proposal of a solid-state polyelectrolyte between which ion conductivity powder is made to be placed as a filler as the amelioration (USP4990413) is made, since it is inorganic powder, there is a field that concordance with the solid electrolyte of a medium is bad.

[0003]

[Objects of the Invention] While this invention solves said trouble looked at by the solid electrolyte which makes the conventional macromolecule a matrix and excelling in ionic conductivity and homogeneity, it aims at offering the electrochemistry component which used the ion conductivity solid polymer electrolyte and this solid electrolyte which make a matrix the macromolecule which has sufficient solid-state reinforcement for the use as a solid electrolyte for electrochemistry components, especially a rechargeable battery.

[0004]

[Means for Solving the Problem] One of the descriptions of this invention is to have offered the viscoelastic body-like ion conductivity solid polymer electrolyte (henceforth an ion conductivity solid polymer electrolyte) characterized by said matrix being the composite of the bridge formation mold macromolecule of at least two sorts of different elastics modulus as a solid polymer electrolyte which makes a bridge formation mold macromolecule a matrix, in order to solve said technical problem. The aforementioned ion conductivity solid polymer electrolyte offered by this invention has sufficient solid-state reinforcement, without reducing ionic conductivity. That is, while it has high ionic conductivity, high temperature oxidation stability, easy-workability, and adhesiveness and still a lot of electrolytic solutions are included, the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention is excellent in solution retention, and excellent in firmness.

[0005] Hereafter, the configuration of the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention is explained. As a composite of the bridge formation mold macromolecule of at least two sorts which constitute the matrix of the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention of different elastics modulus The distributed object which made homogeneity distribute the particle of the laminated material ( drawing 1  $R > 1$  ) of the bridge formation mold macromolecule of at least two sorts of different elastics modulus and at least one or more sorts of bridge formation mold macromolecules into the matrix which consists of at least one or more sorts of bridge formation mold macromolecules of a different class from this particle is mentioned ( drawing 2 ). Especially in the case of the latter, a firmer ion conductivity solid polymer electrolyte is obtained. 0.1-50 micrometers is desirable still more desirable, and the thickness of the laminating mold solid electrolyte of said former is 0.5-10 micrometers. Moreover, 0.1-50 micrometers is desirable still more desirable, and the particle size of the distributed particle of the particle distributed solid electrolyte of said latter is 0.5-10 micrometers. It comes out further into a solid electrolyte, and distributes uniformly, and said particle is distributed in the less than 2000 range according to the particle size of this particle in 1mm<sup>2</sup>. the case where the particle size of for example, this particle is 2-3 micrometers -- about 50-200 pieces -- suitable -- as the consistency -- 0.1 to 50 capacity % -- it is one to 20 capacity % preferably. When especially the elastic modulus of the bridge formation mold macromolecule which constitutes said particle also takes the use as a filler into consideration, it is desirable that it is higher than the elastic modulus of the bridge formation mold macromolecule which constitutes the bridge formation mold macromolecule layer which made homogeneity distribute this particle. As for the rate of viscoelasticity of that the rate of viscoelasticity of the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention is 10<sup>3</sup> - 10<sup>6</sup> dyn/cm<sup>2</sup> especially said laminating mold solid electrolyte, or a particle distributed solid electrolyte, it is desirable that it is 10<sup>4</sup> - 10<sup>6</sup> dyn/cm<sup>2</sup>.

[0006] Said ion conductivity solid polymer electrolyte can make the solution of a cross-linking polymerization nature compound form by making a bridge formation polymerization reaction perform. As said cross-linking polymerization nature compound, what shows polymerization nature with activity beams of light, such as light besides thermal polymerization nature, ultraviolet rays, an electron ray, a gamma ray, and an X-ray, is mentioned. Although what especially the class of polymerization nature compound used by this invention is not restrained, but occurs polymerization reactions, such as thermal polymerization and an activity beam-of-light polymerization, as mentioned above, and obtains the cross linked polymer is included, the combination of the monofunctional nature monomer which can form a crosslinked polymer matrix, and a polyfunctional monomer is desirable. Especially, as said polyfunctional monomer, if a trifunctional monomer is used, ionic conductivity will be still higher and the crosslinked polymer matrix which has reinforcement and viscoelasticity sufficient as a solid electrolyte for electrochemistry components will be acquired. As said polymerization nature compound,

what contains hetero atoms other than carbon, such as an oxygen atom, a nitrogen atom, and a sulfur atom, in the intramolecular is desirable. It is desirable to perform formation of this solid electrolyte under an inert gas ambient atmosphere, and the ion conductivity solid polymer electrolyte which was excellent in respect of ionic conductivity and reinforcement in this case compared with the case where it manufactures in atmospheric air is obtained. It is presumed that this obtained solid electrolyte also has the work which raises the reinforcement of this solid electrolyte while raising the ion conductivity of the solid electrolyte which is made to promote ionization of an electrolyte salt and consists of said viscoelastic body and electrolyte salt as for hetero atoms other than the carbon. Moreover, in this invention, two or more sorts of bridge formation mold macromolecules with a different elastic modulus can be obtained by changing the addition of the polyfunctional monomer to a monofunctional nature monomer. The addition of 3 organic-functions unsaturated-carboxylic-acid ester can be changed especially as a polyfunctional monomer, and the solid electrolyte which was excellent in respect of reinforcement with two sorts of elastics modulus can be obtained.

[0007] Hereafter, said polymerization nature compound is explained still more concretely. As a polymerization nature compound, the monomer or prepolymer of acrylate (meta) of monofunctional and many organic functions is mentioned. In addition, the acrylate in this specification (meta) means acrylate or methacrylate. As monofunctional acrylate, alkyl (meta) acrylate [methyl (meta) acrylate, ], such as butyl (meta) acrylate and trifluoro ethyl (meta) acrylate, Alicyclic (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate [hydroxyethyl acrylate, ], hydroxy polyoxyalkylene (carbon number of oxy-alkylene group is 1-4 preferably) (meta) acrylate [hydroxy polyoxyethylene (meta) acrylate, such as hydroxypropyl acrylate, ] and alkoxy alkyl (carbon number of alkoxy group is 1-4 preferably) (meta) acrylate [methoxy ethyl acrylate, such as hydroxy polyoxypropylene (meta) acrylate, ], such as ethoxyethyl acrylate and phenoxy ethyl acrylate, is mentioned. As an example of the polyfunctional (meta) acrylate of three or more organic functions, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are desirable. As an example of other acrylate (meta) For example, methyl ethylene glycol (meta) acrylate, ethyl ethylene glucohol (meta) acrylate, Propyl ethylene glucohol (meta) acrylate, a phenylethylene glycol, Ethoxy diethylene-glycol acrylate, methoxy ethyl acrylate, Methoxy diethylene-glycol methacrylate, methoxy triethylene glycol acrylate, Alkyl ethylene glucohol (meta) acrylate, such as methoxy triethylene glycol methacrylate and methoxy tetraethylene glycol methacrylate, Alkyl propylene glycol (meta) acrylate, such as ethyl propylene glycol acrylate, butyl propylene glycol acrylate, and methoxy dipropylene glycol acrylate, etc. is mentioned.

[0008] The aforementioned (meta) acrylate may contain the heterocycle radical and is the residue of the heterocycle containing hetero atoms, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, as this heterocycle radical. Although especially the class of heterocycle radical contained in this (meta) acrylate is not restricted, its furfuryl (meta) acrylate and tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate which have a furfuryl radical, a tetrahydrofurfuryl radical, etc., for example are desirable. In addition, as acrylate which has a heterocycle radical (meta), the alkylene glycol acrylate which has a furfuryl radical or tetrahydrofurfuryl radicals, such as furfuryl ethylene glycol (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl ethylene glycol (meta) acrylate, furfuryl propylene glycol (meta) acrylate, and tetrahydrofurfuryl propylene glycol (meta) acrylate, is mentioned. The molecular weight of the aforementioned (meta) acrylate and its prepolymer is usually 300 or less preferably less than 500. A non-aqueous solvent tends to ooze out from the solid electrolyte with which molecular weight is obtained by 500 or more acrylate (meta). In addition, although the aforementioned (meta) acrylate compound may be used independently, two or more kinds can also be mixed and used for it. Moreover, the operating rate of the aforementioned (meta) acrylate compound is 10 - 30 % of the weight still more preferably five to 40% of the weight preferably 50 or less % of the weight to nonaqueous electrolyte.

[0009] As a polyfunctional monomer, polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester is desirable. By using together this polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester, the rate of viscoelasticity and ionic conductivity can obtain an ideal solid electrolyte. Although the monomer or prepolymer which has two or more acryloyl (meta) radicals is mentioned as polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester, the unsaturated-carboxylic-acid ester of three organic functions which have three acryloyl (meta) radicals especially is the most desirable at the point of giving the ion conductivity solid polymer electrolyte excellent in solution retention, ionic conductivity, and reinforcement. As an example of said polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester Ethylene glycol dimethacrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, Tripropylene glycol diacrylate, ethyleneoxide

denaturation trimethylolpropane triacrylate, Propylene oxide denaturation trimethylolpropane triacrylate, butanediol (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned. In addition, as a polymerization nature compound used by this invention, the combination of a polyene and the poly thiol is mentioned in addition to the acrylate (meta) of monofunctional [ said ] and many organic functions, and polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester. When using a polyfunctional monomer together to a monofunctional nature monomer and this polyfunctional monomer is polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester, the addition of this polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester is 0.05 - 2 % of the weight preferably 4 or less % of the weight to nonaqueous electrolyte. When using together 3 organic-functions unsaturated-carboxylic-acid ester especially, the solid electrolyte which was preferably excellent in the little addition of 0.05 - 0.5 % of the weight in respect of ionic conductivity or reinforcement can be obtained 2 or less % of the weight.

[0010] As a polymerization initiator of said polyfunctional unsaturated-carboxylic-acid ester carbonyl compound [benzoins (a benzoin and benzoin methyl ether --) Benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, benzoin isobutyl ether, anthraquinone (anthraquinone --), such as alpha-methyl benzoin and alpha-phenyl benzoin the compound (benzyl --) of others, such as methyl anthraquinone and KURORU anthraquinone ], such as diacetyl, an acetophenone, a benzophenone, and a methyl benzoyl FO mate, A sulfur compound, the halogenide of multi-condensed-ring system hydrocarbons (a diphenyl sulfide, dithiocarbamate, etc.) (alpha-KURORU methyl naphthalene etc.), Photopolymerization initiators (P-methoxybenzene diazonium, hexafluoro phosphate, diphenyl eye ODOMIUMU, triphenylsulfonium, etc.), such as coloring matter (an acrylic flavin, full ORESEN, etc.), metal salts (ferric chloride, silver chloride, etc.), and onium salts, are mentioned. These can be used also as two or more sorts of mixture, even if independent. Desirable photopolymerization initiators are a carbonyl compound, a sulfur compound, and onium salts. As a thermal polymerization initiator, peroxi dicarbonate, such as azobisisobutyronitril, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, ethyl-methyl-ketone peroxide, screw-(4-t-butyl cyclohexyl) peroxi dicarbonate, and diisopropyl peroxi dicarbonate, etc. can be mentioned. Moreover, polymerization initiators, such as dimethylaniline, naphthenic-acid cobalt, a sulfinic acid, and a mercaptan, can also be used together. Furthermore, a sensitizer and a storage stabilizer can also be used together as occasion demands. Furthermore, the above-mentioned photopolymerization initiator, a thermal polymerization initiator, etc. can also be used together and used. Furthermore, a solid polymer electrolyte with the higher rate of viscoelasticity can be obtained by using together and using the above-mentioned photopolymerization initiator, a thermal polymerization initiator, etc. Although especially a photopolymerization initiator and a thermal polymerization initiator are not limited, it is desirable to use together screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxi dicarbonate as benzoin iso-propyl ether and a thermal polymerization initiator as a photopolymerization initiator. Moreover, since the heat generated by optical exposure also participates in a polymerization, effectiveness of a polymerization can also be made good. As a sensitizer, a urea, nitril compounds (N and N-JI permutation-P-amino benzonitrile etc.), and phosphorus compounds (tri-n-butyl phosphine etc.) are desirable, and the 4th class ammoniumchloride, benzothiazole, and hydroquinone are desirable as a storage stabilizer. The amount of the polymerization initiator used is usually 0.5 - 7 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight to all unsaturated-carboxylic-acid ester. The amount of a sensitizer and the storage stabilizer used is usually 0.1 - 5 weight section to all the unsaturated-carboxylic-acid ester 100 weight sections.

[0011] The solid state of the electrolytic solution by this invention is attained by carrying out a polymerization with heat or an activity beam of light, after pouring the above-mentioned bridge formation polymerization nature compound constituent containing at least one sort of tetrafluoroborate chosen from the sulfonate shown by the front formula (I) or this and a before type (II), and (III) the becoming group as an electrolyte salt into a hermetic container or coating a base material (for example, a film, a metal, glass). As an activity beam of light, light, ultraviolet rays, an electron ray, a gamma ray, and an X-ray can usually be used. It is the activity beam of light which makes wavelength of 100-800nm the dominant wavelength preferably among these. The solidified electrolytic solution (solid electrolyte) has the shape of the shape of a film, or a sheet, or can be used as a product with some components of an electrochemistry component, and the gestalt compound-ized beforehand. Although the electrolytic solution may be whichever of a drainage system and a non-drainage system fundamentally, especially use of nonaqueous electrolyte is desirable. In the cell containing nonaqueous electrolyte like a lithium cell, if said solid electrolyte of this invention is used instead of the nonaqueous



electrolyte, it will demonstrate the engine performance which was excellent as an electrolyte. Although what dissolved the electrolyte salt in the non-aqueous solvent is mentioned as nonaqueous electrolyte which should be solidified, if it uses for usual nonaqueous electrolyte, there will be especially no limit as an electrolyte salt. As this electrolyte salt,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_3$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , or a sulfonate is mentioned, for example. As a sulfonate, although  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiClO}_4$ , etc. are mentioned, for example, the thing equivalent to the sulfonate shown especially by the before formula (I) is desirable. However, there is corrosive in said sulfonate electrolyte, when especially a positive-electrode charge collector is made into aluminum, it is remarkable, and in order to press down corrosive [ this ], it can suppress corrosive by adding other electrolytes and at least one sort of tetrafluoroborate chosen from the front type (II) and (III) the becoming group especially as mentioned above. As this tetrafluoroborate,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ , etc. are mentioned, for example. the concentration of the electrolyte salt in nonaqueous electrolyte -- the inside of a non-aqueous solvent -- usually -- 1.0-7.0 mols / 1 -- 1.0-5.0 mol / 1 come out comparatively preferably. The solid electrolyte which has solid-state reinforcement sufficient by less than 1.0 mols / 1 is not obtained. Moreover, if 7.0 mol / 1 are exceeded, the dissolution of an electrolyte salt will become difficult.

[0012] the amount polymer of bridge formation mold macromolecules with which nonaqueous electrolyte forms a matrix -- receiving -- usually -- it is 500 - 800 % of the weight especially preferably 400 to 900% of the weight preferably 200% of the weight or more. At less than 200 % of the weight, ionic conductivity high enough is not obtained, but if it exceeds 900 % of the weight, the solid state of nonaqueous electrolyte will become difficult. Moreover, a solid state is preferably required at 200 - 400 % of the weight to obtain the high rate of viscoelasticity. As a solvent of nonaqueous electrolyte, glymes, such as a methyl jig lime besides propylene carbonate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 2-dimethoxyethane, 1, and 2-ethoxy methoxyethane, a methyl TORIGU lime, methyl tetraglyme, ethyl glyme, an ethyl jig lime, and a butyl jig lime, are mentioned. Although sufficient solid-state reinforcement can be obtained by making especially propylene carbonate contain, the amount used is 10 - 50 % of the weight still more preferably 5% or more preferably. By making dimethyl carbonate contain furthermore in addition to this propylene carbonate, the solid electrolyte which has sufficient solid-state reinforcement and ion conductivity can be obtained by obtaining sufficient solid-state reinforcement by propylene carbonate, and raising ion conductivity by dimethyl carbonate. In the solid electrolyte which makes a matrix two more or more sorts of bridge formation mold macromolecules, an electrolyte salt especially an aforementioned sulfonate, and aforementioned tetrafluoroborate may be contained in a solid electrolyte different, respectively, and said both may be mixed and contained. Moreover, when carrying out mixed content of the electrolyte salt, the content ratios of the electrolyte salt to contain may differ. Especially in a tetrafluoroborate independent case, a firmer solid electrolyte can be obtained. In order to obtain the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention, it is required to specify the aforementioned concentration and the unsaturated-carboxylic-acid ester concentration of an electrolyte salt in nonaqueous electrolyte in the suitable range, and close relation among both is. As concentration of all the unsaturated-carboxylic-acid ester for the solid state of electrolyte salt concentration near [ 1.0 mols / 1 ] the minimum of the electrolytic solution, about 20 - 50 % of the weight is needed, and the solid electrolyte with which electrolyte salt concentration has property with unsaturated-carboxylic-acid ester concentration sufficient with about 10 - 20% of the weight of an addition in 1.5 mols / one or more high concentration can be produced.

[0013] The ion conductivity giant-molecule solid electrolyte of this invention has a desirable property in compound-izing with a conductive polymer or conductive matter blend polymeric materials. In order to permeate even the interior of polymeric materials enough and to solidify this by the polymerization reaction after that while the monomer solution before carrying out a polymerization sinks into polymeric materials and it makes polymeric materials swell, it is because polymeric materials and a clear interface are not formed but both interfacial resistance can be made small. In the polymer matrix containing the conventional ionic dissociation radical, and a solid electrolyte which is represented by the solid solution of mineral salt, in the interface of a solid electrolyte and an active material, it is easy to produce polarization, and has big interfacial resistance. On the other hand, it can be said that it is a more desirable combination that polarization etc. cannot produce them easily in the cell using a conductive polymer since an anion and a cation are easy to move since the ion



conductivity solid polymer electrolyte of this invention is a solid-state-like, having the property of a solution as mentioned above. [ as well as the usual electrolytic solution ] Generally, after the compound-ized approach of a conductive polymer and the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention infiltrates an ion conductivity solid polymer electrolyte formation frame-common-equipment pons polymerization nature constituent into a conductive polymer, it is used as a viscoelastic body with a polymerization means which was mentioned above, and performs compound-ization. As the solid electrolyte of said this invention, and a conductive polymer compound-ized For example, the complex five membered ring system compound polymer which makes a monomer the pyrrole used as positive active material, a thiophene, etc., The aromatic hydrocarbon system compound polymer which makes benzene, an azulene, etc. a monomer, The amine compound polymer which makes an aniline, a diphenyl benidine, etc. a monomer, The partial saturation aliphatic series system compound polymer which makes a monomer the halogenation object of unsaturated hydrocarbon, such as ethylene besides the poly arylene vinylene, a butadiene, and hexa trien, is mentioned. As a polymerization method of these monomers, the chemistry polymerization method which uses an oxidizer, and the electrolytic polymerization method which carries out electrical energy use can be used. Moreover, as said conductive matter blend polymer, the carbon system ingredient / polymer used as a negative-electrode active material, for example, natural graphite / polyvinylidene fluoride, natural graphite, fluid coke mixing / polyvinylidene fluoride, fluid coke mixing / denaturation polyvinyl pyridine, natural graphite, a fluid coke / denaturation polyvinyl pyridine, etc. are mentioned. The ion conductivity giant-molecule solid electrolyte of this invention can be used as a solid electrolyte layer in electrochemistry components, such as a cell, a capacitor, a sensor, an electrochromic device, and a semiconductor device.

[0014] Although it is not exceeded while the 25-degree C ionic conductivity by the alternating current impedance method of the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention receives effect in the conductivity of the nonaqueous electrolyte which is the component of the electrolyte greatly, by solid state, there is almost no decline in the conductivity, and it usually has  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  S/cm. Two or less  $10^6$  dyn/cm, it is more desirable, and it is less than [ -30 degree C ] that the rate of viscoelasticity by dynamic viscoelasticity testing-machine [RHEOMETRIC of the solid electrolyte of this invention and INCRDS-7700] is  $10^4$  -  $10^6$  dyn/cm<sup>2</sup> for  $10^2$  -  $10^6$  dyn/cm<sup>2</sup> and at least one sort of solid electrolytes which are  $10^3$  -  $10^6$  dyn/cm<sup>2</sup> more preferably, and are compounded, and it does not usually dissolve Tg in 100 degrees C preferably. Elongation is 20% or more, and it has the recuperability to extension deformation, without fracturing to a maximum of about 400%. Moreover, even if it bends 180 degrees, it does not fracture. When the ion conductivity giant-molecule solid electrolyte of this invention measures time amount change of the deformation amount using creep meter [Yamaden Co., Ltd. RE-2 and 30g of loads], a deformation amount does not change by time amount, but has a low creep property. [ 3305 and plunger cross-section ] [ of 2cm ] Even if it compresses this solid electrolyte by load 25 g/cm<sup>2</sup> using creep meter, the electrolytic solution contained inside does not flow out. Furthermore, after showing high adhesiveness and making viscoelastic bodies rival, even if this viscoelastic body tends to exfoliate, it produces ingredient destruction and does not separate from a lamination side.

[0015] Next, the rechargeable battery using the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention as a battery electrolyte is explained in full detail. Generally a cell is fundamentally constituted by the positive electrode which consists of a positive-electrode active substance, the negative electrode which consists of a negative-electrode active material, a separator, and the electrolyte. As an electrolyte in said cell, the advantageous cell which is not in the former can be obtained by using said ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention. When applying the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention to a cell, it is the description to give the function as a separator to this solid electrolyte itself. Moreover, by carrying out the laminating of the solid-electrolyte membrane with a high elastic modulus, and giving the function as a diaphragm, and carrying out homogeneity distribution of the particle-ized solid electrolyte with a high elastic modulus instead of content, such as an organic filler, reinforcement can be given and a solid electrolyte with higher ionic conductivity can be obtained by compound-ization of two more or more sorts of solid electrolytes. The ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention is a viscoelastic body by independent [ its ], and it becomes a two or more  $10^2$  dyn/cm thing about an elastic modulus, keeping ionic conductivity at 10 to 4 or more S/cm, when forming electrochemistry components, such as a cell. When especially ionic conductivity is 10 to 3 or more S/cm, an elastic modulus is  $10^2$  -  $10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>, and can be effectively committed also as an electrochemistry component. When using the ion-conductivity solid polymer electrolyte of this invention as an

electrolyte in a cell, it is desirable to use the ion-conductivity solid polymer electrolyte which applied the bridge-formation polymerization nature solution made to dissolve said bridge-formation polymerization nature compound in the electrolytic solution to the component, for example, the electrode, or the hard solid electrolyte usually use of a cell, infiltrated, performed the bridge-formation polymerization reaction by exposure means, such as heating or an activity beam of light, after that, unified as said cell component, and made form. Thus, if the cell component and the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention are unifying, electrode reaction of a positive electrode, a negative electrode, etc. and migration of ion can be advanced smoothly, and cell internal resistance can be reduced sharply. Before unification of this cell component and an ion conductivity solid polymer electrolyte assembles a cell, it may be performed to each cell component at the time of an assembly.

[0016] The positive active material used in the cell of this invention  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{S}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ , the transition-metals oxide of  $\text{CoO}_2$  grade, A transition-metals chalcogen compound and the complex of these and Li (Li multiple oxide;  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  grade), The single dimension graphite ghost, fluoride carbon which are the thermal polymerization object of the organic substance, Graphite or the conductive polymer which has the electrical conductivity of 10 to 2 or more S/cm, Although macromolecules and these derivatives, such as the poly aniline, polypyrrole, the poly azulene, polyphenylene, polyacethylene, the poly acene, the poly phthalocyanine, Polly 3-methylthiophene, the poly pyridine, and a poly diphenyl benzidine, are specifically mentioned It is desirable for a high cycle property to be shown also to 100% of depth of discharge, and to use a conductive polymer comparatively strong against overdischarge compared with an inorganic material. Moreover, since a conductive polymer is plastics in respect of shaping and workability, it can employ efficiently the description it is featureless to the former. Although the conductive polymer has the above advantages, there is a trouble that the superfluous electrolytic solution is needed for the rechargeable battery which used the conductive polymer for the positive electrode in order volume energy density is low since the consistency of an active material is low, and only the electrolyte which is sufficient for electrode reaction enough is required in the electrolytic solution, and change of liquid resistance etc. is large since change of electrolytic-solution concentration is large, and to perform a smooth charge-and-discharge reaction with a charge-and-discharge reaction. This becomes disadvantageous at the point which raises energy density. On the other hand, although it is possible as an active material with high volume energy density to use the above-mentioned inorganic chalcogenide compound and an inorganic oxide for a positive electrode, these have a slow diffusion rate in the electrode of a cation at the electrode reaction accompanying charge and discharge, and rapid charge and discharge are difficult for them, and they have the trouble that reversibility is bad and a cycle life falls, to overdischarge. While being unable to say that the mechanical strength of an electrode is enough in that case, when a lithium ion is superfluously accumulated also about overdischarge, destruction of the crystal structure takes place and it stops moreover, achieving the function as a rechargeable battery, although pressing is carried out in many cases, using tetrafluoroethylene resin powder etc. as a binder since it is difficult for an inorganic active material to fabricate if it remains as it is.

[0017] Since such fault is solved, it is possible to use an organic and inorganic compound active material. In this case, as a macromolecule active material used, each shows high electrical conductivity by electrochemistry doping, and it is required as an electrode material that it should have the electrical conductivity of 10 to 2 or more S/cm. Moreover, high ionic conductivity is required also in the diffusibility of ion. The height of electrical conductivity has current collection ability, and has the binding ability as a macromolecule, and these polymeric materials function also as an active material further. Moreover, in order to insulation-ize in \*\*\*\* potential, also when this compound positive electrode changes into an overdischarge condition, in order that a conductive polymer might insulation-ize a conductive polymer, it prevented accumulating the lithium ion beyond the need in the inorganic active material included inside, and has prevented destruction of the crystal structure of an inorganic active material. An electrode strong against parenchyma top overdischarge as a result can be constituted. The conductive polymer used for a compound positive electrode is an ingredient [ in which \*\* conductivity is shown ] which has the capacity as a \*\* active material, which does not dissolve in \*\* electrolytic solution, which has the binding property between \*\* polymeric materials, and an inorganic active material is fixed as binding material. At this time, an inorganic active material serves as the form where the whole is included by the conductive polymer, consequently it will be electrified by surrounding [ of an inorganic active material / all ]. Although redox activity ingredients, such as polyacethylene, polypyrrole, the

poly thiophene, the poly aniline, and a poly diphenyl benzidine, can be raised as such a conductive polymer, remarkable effectiveness is seen especially in a nitrogen-containing compound. High ion conductivity is required [ in / with last thing / the diffusibility of ion ] of these conductive polymers also for conductivity. The electric capacity per weight is comparatively large also in these, and polypyrrole, the poly anilines, or these copolymers are desirable at the point that charge and discharge can moreover be comparatively carried out to stability in general-purpose nonaqueous electrolyte. It is the poly aniline still more preferably. What is excellent in potential surface smoothness is desirable, when the inorganic active material used for a compound positive electrode can illustrate the oxide of transition metals, such as V, Co, Mn, and nickel, or the multiple oxide of said transition metals and alkali metal and stable electrode potential, electrical-potential-difference surface smoothness, and an energy density are taken into consideration to the electrolytic solution, its crystalline banazin san ghost is desirable and, specifically, vanadium pentoxide is desirable [ an active material ] especially. The potential flat part of the discharge curve of crystalline vanadium pentoxide depends the reason on it being in the place comparatively near the electrode potential accompanying installation of the anion of the above-mentioned conductive polymer, and desorption.

[0018] A carbonaceous ingredient is used as a negative-electrode ingredient used for the cell of this invention. Although the baking object of graphite, pitch coke, synthetic macromolecule, and naturally-occurring polymers is mentioned as a carbonaceous negative-electrode active material The insulation thru/or semi-conductor carbon body obtained in this invention by calcinating synthetic macromolecules, such as \*\* phenol and polyimide, and naturally-occurring polymers by 400-800-degree C reducing atmosphere, \*\* The conductive carbon body obtained by calcinating coal, a pitch, synthetic macromolecule, or naturally-occurring polymers by 800-1300-degree C reducing atmosphere, \*\* Graphite system carbon bodies, such as a thing obtained by calcinating corks, a pitch, synthetic macromolecule, and naturally-occurring polymers under reducing atmosphere at the temperature of 2000 degrees C or more and natural graphite, are used. Among those, if propylene carbonate is usually used, the negative-electrode active material of a non-graphite system will not work effectively as an electric element, but in the case of this electrolyte, if the solid polymer electrolyte containing propylene carbonate is used when a non-graphite system negative-electrode active material is used, it can have a property desirable also as an electric element. Moreover, sheet-ization of a carbon body uses a wet paper-making method from a carbon body and binding material, or is produced by the applying method from the coating which mixed the suitable binding material for a carbon material. An electrode can be manufactured by supporting this by approaches, such as spreading, adhesion, and sticking by pressure, to a charge collector if needed.

[0019] As a positive-electrode charge collector used for this invention, the network and nonwoven fabric which consist of metal sheets, such as stainless steel, gold, platinum, nickel, aluminum NIIUMU, molybdenum, and titanium, a metallic foil, a metal network, a punching metal, an expanded metal or metal plating fiber, a metal vacuum evaporation line, a metal content synthetic fiber, etc. are raised, for example. Considering chemical, electrochemistry stability, economical efficiency, workability, etc., electrical conductivity and especially the thing for which aluminum and stainless steel are used are desirable especially. The lightweight nature and electrochemistry stability to aluminum is desirable still more preferably. As for the front face of the positive-electrode current collection body whorl furthermore used for this invention, and a negative-electrode current collection body whorl, it is desirable to have carried out surface roughening. While the touch area of an active material layer becomes large by performing surface roughening, adhesion also improves and it is effective in lowering the impedance as a cell. Moreover, in electrode production using a coating solution, the adhesion of an active material and a charge collector can be greatly raised by performing a surface roughening process. polish according to emery paper as a surface roughening process, and blasting processing -- there is chemical or electrochemical etching and, thereby, surface roughening of the charge collector can be carried out. In the case of stainless steel, especially in the case of blasting processing and aluminum, the etched aluminum which carried out etching processing is desirable. Since aluminum is a soft metal, by blasting processing, it will not be able to perform an effective surface roughening process, but aluminum itself will deform it. On the other hand, etching processing can carry out surface roughening of the front face effectively to micro order, without lowering deformation of aluminum and its reinforcement greatly, and is the most desirable approach as surface roughening of aluminum.

[0020] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these. The section and % show weight section and weight % below, respectively. In addition, the non-aqueous

solvent and the electrolyte salt fully refined, are what was made into the moisture of 20 ppm or less, and used the thing of the cell grade which performed deoxidation and denitrification further, and all actuation was performed under the inert gas ambient atmosphere. Moreover, using the cylindrical cup made from SUS (bore of 20mm) which is 25 degrees C and covered the inner skin except a base with the insulating tape as a counter electrode, the measurement temperature of ionic conductivity was filled up with the solid electrolyte in this container, and performed it by making the cylinder object made from SUS with a diameter of 18mm stick to that solid electrolyte front face by pressure as an operation pole (cel for ionic conductivity measurement).

[0021]

[Example]

Example 1 ion-conductivity solid polymer electrolyte (A)

Non-aqueous solvent: 1.8 mol/l dissolved in propylene carbonate / ethylene carbonate / dimethyl carbonate (2/5/3: volume ratio)  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  solution and 0.2 mol/l In the equivalent (mixture A) of  $\text{LiBF}_4$  solution 86 section, as a monofunctional nature monomer As the ethoxy diethylene-glycol acrylate 13.8 section and a polyfunctional monomer, as the trimethylolpropane triacrylate 0.2 section and a photopolymerization initiator, the addition mixing dissolution of the benzoin-iso-propyl-ether 0.056 section was carried out, and the photopolymerization nature solution (A-1) was prepared. Next, the addition mixing dissolution of the benzoin-iso-propyl-ether 0.056 section was carried out as the trimethylolpropane triacrylate 0.8 section and photopolymerization initiation as the ethoxy diethylene-glycol acrylate 13.2 section and a polyfunctional monomer as a monofunctional nature monomer at the said equivalent (mixture A) 86 section, and the photopolymerization nature solution (A-2) was prepared. Next, the photopolymerization nature solution (A-1) was put into the cel for ionic conductivity measurement, it irradiated with the high pressure mercury vapor lamp with a cold mirror beam condensing unit, and the electrolytic solution was solidified. Furthermore, the photopolymerization nature solution (A-2) was put in on it, and it irradiated similarly and solidified. When this ionic conductivity was measured, it was  $2.3 \times 10^{-3}$  S/cm, and each elastic modulus is  $3.3 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $7.2 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, and the sufficiently firm viscoelastic body was obtained.

[0022] Example 2 ion-conductivity solid polymer electrolyte (B)

The photopolymerization nature solution (A-1) was prepared like the example 1, and the thermal polymerization nature solution (B-1) was similarly prepared except next using screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate as a thermal polymerization initiator instead of a photopolymerization initiator. Furthermore, said thermal polymerization nature solution (B-1) 5.0 section was mixed in the n-hexane 100.0 section, in rotational frequency 200rpm, after distribution, 50 degrees C was heated, the polymerization was performed and about 10-micrometer particle was obtained. This was distributed in the photopolymerization nature solution (A-1) after filtration separation (10vol%), and Mitsuteru putting and a solid state were performed. When the ionic conductivity of this solid state object was measured, it was  $2.4 \times 10^{-3}$  S/cm. Moreover, the elastic modulus of bulk was  $3.5 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup>.

[0023] Example 3 ion-conductivity solid polymer electrolyte (C)

As an electrolyte salt, it is two mols/l. Except using  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  solution, it solidified like the example 1 and the ion conductivity solid polymer electrolyte (C) was produced. When the ionic conductivity of this ion conductivity polyelectrolyte (C) was measured, it was  $2.3 \times 10^{-3}$  S/cm, and each elastic modulus is  $2.8 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $5.0 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, and the sufficiently firm viscoelastic body was obtained.

[0024] It replaces with 2 mol/l  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  2 solution in production of the ion conductivity polyelectrolyte (C) of example 4 example 3, and is 2 mol/l. It solidified like the example 3 except using only  $\text{LiBF}_4$  solution. Although it was  $4.8 \times 10^{-4}$  S/cm when the ionic conductivity of this solid state object was measured, and was  $1.3 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $3.8 \times 10^5$  dyn/cm<sup>2</sup> and was a sufficiently firm elastic body when the elastic modulus was measured, it was a thing inferior to ionic conductivity.

[0025] Example 5 ion-conductivity solid polymer electrolyte (D)

1.8 mol/l  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  solution and 0.2 mol/l Except using  $\text{LiBF}_4$  solution, it solidified like the example 1 and the ion conductivity solid polymer electrolyte (D) was produced. When the ionic conductivity of this ion conductivity solid polymer electrolyte (D) was measured, it was  $1.9 \times 10^{-3}$  S/cm and elastic modulus were  $2.9 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $6.7 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, respectively.

[0026] It is an example 6 electrolyte salt 1.8 mol/l  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  solution and 0.2 mol/l It solidified like the example 5 except having considered as  $\text{LiAsF}_6$  solution. When the ionic conductivity of this solid state object

was measured, it was  $1.7 \times 10^{-3}$  S/cm, and although it was fully satisfied with  $1.5 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $3.3 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup> of ionic conductivity, respectively when the elastic modulus was measured, it was a thing inferior to an elastic modulus.

[0027] It sets in the photopolymerization nature solution (A-1) of example 7 example 1, and is 2.0 mols/l. as an electrolyte salt. LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> solution, It sets in a photopolymerization nature solution (A-2), and they are 2.0 mol/l as an electrolyte salt. It considers as LiBF<sub>4</sub> solution. The solid electrolyte as solidified a photopolymerization nature solution (A-1), solidified a photopolymerization nature solution (A-2) on it, further carried out the solid state laminating of the photopolymerization nature solution (A-1) on it and shown in drawing 1 was first obtained like the example 1. When the ionic conductivity of this solid electrolyte was measured, it was  $2.0 \times 10^{-3}$  S/cm, and each elastic modulus is  $2.8 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $3.8 \times 10^5$  dyn/cm<sup>2</sup>, and the sufficiently firm viscoelastic body was obtained.

[0028] As example 8 nonaqueous solution, it solidified like the example 1 except having used propylene carbonate/dimethyl carbonate (5/5: volume ratio). When the ionic conductivity of this solid electrolyte was measured, it was  $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm, and elastics modulus were  $2.8 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $6.8 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, respectively.

[0029] It solidified like the example 1 except having made the example 9 monofunctional nature monomer into ETOSHI pheasant ethylene glycol methacrylate, and having made the polyfunctional monomer into ethyleneoxide denaturation trimethylolpropane triacrylate. When the ionic conductivity of this solid electrolyte was measured, it was  $1.8 \times 10^{-3}$  S/cm, and elastics modulus were  $1.2 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $2.5 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, respectively.

[0030] As an example 10 thermal-polymerization initiator, except using screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxi dicarbonate, it was made the same presentation as an example 1, and solidified by performing thermal polymerization at predetermined temperature. The ionic conductivity of this solid state object was  $1.9 \times 10^{-3}$  S/cm, and elastics modulus were  $2.9 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $7.0 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, respectively.

[0031] Irradiating with the high pressure mercury vapor lamp like the example 1 except carrying out concomitant use mixing and using the screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxi dicarbonate 0.043 section as the benzoin-iso-propyl-ether 0.028 section and a thermal polymerization initiator, as an example 11 photopolymerization initiator, when solidified, ionic conductivity was  $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm, and elastics modulus were  $3.6 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $7.5 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, respectively.

[0032] As an example 12 monofunctional nature monomer, screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy carbonate was mixed, distributed mixing of the solution 1.0 section was carried out as the trimethylolpropane triacrylate 0.8 section and a thermal polymerization initiator at the n-hexane 100 section as the ethoxy diethylene-glycol thoria KURIETO 13.2 section and a 3 functionality monomer, predetermined temperature thermal polymerization was carried out by rotational frequency 150rpm, and about 5-micrometer particle was obtained. It distributed in photopolymerization initiation liquid (A-1) after filtration separation by having made this into the filler (10vol%), and Mitsuteru putting and a solid state were performed. When this ionic conductivity was measured, it was  $2.1 \times 10^{-3}$  S/cm. Moreover, the elastic modulus of bulk was  $3.7 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup>.

[0033] Example of comparison 1 non-aqueous solvent : 2.0 mols/l. dissolved in propylene carbonate / ethylene carbonate / dimethyl carbonate (2/5/3: volume ratio) The addition mixing dissolution of the benzoin-iso-propyl-ether 0.056 section was carried out as the trimethylolpropane triacrylate 0.3 section and a photopolymerization initiator as the ethoxy diethylene-glycol acrylate 13.7 section and a polyfunctional monomer by having made the LiAsF<sub>6</sub> solution 86 section into the monofunctional nature monomer, and the photopolymerization nature solution was adjusted. This was put into the cel for ionic conductivity measurement, it irradiated with the high pressure mercury vapor lamp with cold mirror condensing mold equipment, and the electrolytic solution was solidified. When this ionic conductivity was measured, it was  $1.1 \times 10^{-3}$  S/cm, and the elastic modulus was  $6.7 \times 10^2$  dyn/cm<sup>2</sup>, and although ionic conductivity was satisfied, it was that in which an elastic modulus is inferior.

[0034] the poly aniline 12 section compounded by the chemistry polymerization, using ammonium persulfate as the production sulfuric acid and oxidizer of a production 1. positive electrode of an example 13 electrochemistry component -- the N-methyl pyrrolidone 60 section -- dissolving -- this solution -- crystalline 5 oxidation BAJIUMU (mean particle diameter of 2.5 micrometers) -- in addition, mixed distribution was carried out using the roll mill method under the inert atmosphere, and the coating for positive electrodes was



adjusted. This was applied on 20-micrometer aluminum electrolysis foil using the wire bar in atmospheric air, 100 degrees C was dried for 15 minutes, and the positive electrode of 30 micrometers of thickness was produced.

[0035] 2. The production Pori fluoride PINIRIDEN (Kureha chemistry KF-1000) 15 section of a negative electrode was dissolved in the N-methyl pyrrolidone 35 section, further, mixed distribution of the 50 \*\*\*\*\* constituent was carried out for the natural graphite under the inert atmosphere by the roll mill method, and the coating for negative electrodes was adjusted to the solution. This was applied on 20-micrometer copper foil with the wire bar in atmospheric air, 80 degrees C was dried for 20 minutes, and the electrode of 60 micrometers of thickness was produced. The photopolymerization solution (A-1) was made to permeate the above-mentioned positive electrode and a negative electrode, the high pressure mercury vapor lamp was irradiated, and the electrolytic solution was solidified. Furthermore, the photopolymerization nature solution (A-2) was applied on it, and it solidified similarly ( drawing 1 ). The laminating of these was carried out, three sides were closed, putting a pressure on homogeneity at the generation-of-electrical-energy component section, under reduced pressure of the one remaining sides, it closed and the cell was produced. Using the Hokuto Denko HJ-201B charge-and-discharge measuring device, a charge and discharge test is a 0.7mA current, and it charged until cell voltage was set to 0V, and after the pause of 1 hour, cell voltage discharged to 0.8V with the 0.7mA current, and it repeated this charge and discharge. The first stage was [ the 100 cycle back of the discharge capacity of the first stage at this time and a 100 cycle eye ] 12.2mAh(s) in 12.5mAh(s). Moreover, the electrochemistry component with sufficient solid-state reinforcement which is not short-circuited was producible.

[0036] Except using dispersion liquid (A) and (photopolymerization nature) instead of the solution made from example 14 photopolymerization, it carried out like the example 13 and solidified ( drawing 2 R> 2). According to the charge and discharge test in the electrochemistry component produced like the example 13 using this solid electrolyte, the first stage was [ the 100 cycle back of discharge capacity ] 12.3mAh(s) in 12.7mAh(s). Moreover, the electrochemistry component with sufficient solid-state reinforcement which can prevent a short circuit was producible.

[0037] The cell was similarly produced using the carbon body (non-graphite) which calcinated the natural-graphite 25 section and corks under 2500-degree-C reducing atmosphere as a carbon material for negative electrodes of example 15 example 13. The first stage was [ the 12.7mAh(s) and 100 cycle back of discharge capacity ] 12.5mAh(s). By using these carbon bodies, it becomes a negative electrode without disassembly of the electrolytic solution, and the generation of gas is pressed down as a cell.

[0038] Hereafter, the embodiment of this invention is shown.

1. Ion conductivity solid polymer electrolyte characterized by this matrix being composite of bridge formation mold macromolecule of at least two sorts of different elastics modulus in solid polymer electrolyte which contains electrolyte salt and makes bridge formation mold macromolecule matrix.
2. Said ion conductivity solid polymer electrolyte of 1 with which at least one sort of bridge formation mold macromolecules carry out bridge formation polymerization of bridge formation polymerization nature constituent containing monofunctional nature monomer and polyfunctional monomer, and are formed.
3. Said 1 thru/or 2 ion conductivity solid polymer electrolytes monofunctional nature monomer and/or whose polyfunctional monomer are monomers or prepolymers of acrylate (meta).
4. Said 1 thru/or 3 ion conductivity solid polymer electrolytes which is that in which polyfunctional monomer contains hetero atoms, such as oxygen atoms other than carbon, nitrogen atom, and sulfur atom.
5. Said 1 thru/or 4 ion conductivity solid polymer electrolytes whose polyfunctional monomer is 3 functionality monomer.
6. Said 5 ion conductivity solid polymer electrolytes whose 3 functionality monomer is 3 organic-functions unsaturated-carboxylic-acid ester.
7. Said 6 ion conductivity solid polymer electrolytes with which bridge formation mold giant molecule of at least two sorts of different moduli of elasticity changes addition of 3 organic-functions unsaturated-carboxylic-acid ester to monofunctional nature monomer, and is formed.

[0039] 8. Said 1 thru/or 7 ion conductivity solid polymer electrolytes with which at least one sort of bridge formation mold macromolecules carry out bridge formation polymerization of bridge formation polymerization nature constituent which used together photopolymerization initiator and thermal polymerization initiator, and

are formed.

9. Said 8 ion conductivity solid polymer electrolytes whose photopolymerization initiator is benzoin iso-propyl ether and whose thermal polymerization initiator is screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate.

10. Said 1 thru/or 9 ion conductivity solid polymer electrolytes whose composite of a bridge formation mold macromolecule is the laminated material of the bridge formation mold macromolecule of at least two sorts of different elastics modulus.

11. Said 1 thru/or 9 ion conductivity solid polymer electrolytes whose composite of a bridge formation mold macromolecule is a distributed object which made homogeneity distribute the particle of at least one or more sorts of bridge formation mold macromolecules into the layer which consists of at least one or more sorts of bridge formation mold macromolecules with which elastics modulus differ.

12. Said 11 ion conductivity solid polymer electrolytes whose elastic modulus of the bridge formation mold macromolecule which constitutes a particle is larger than the elastic modulus of the bridge formation mold macromolecule which constitutes the layer which distributed this particle.

13. Said 11 thru/or 12 ion conductivity solid polymer electrolytes which is that in which a particle has physical properties sufficient as a filler.

14. Said 1 thru/or 13 ion conductivity solid polymer electrolytes with which an ion conductivity solid polymer electrolyte is compound-ized with a conductive polymer.

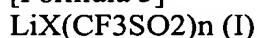
15. Said 1 thru/or 14 ion conductivity solid polymer electrolytes with which an ion conductivity solid polymer electrolyte carries out compound unification with the configuration member of a cell, and is formed.

16. Said 14 ion conductivity solid polymer electrolytes whose configuration member is an electrode.

17. Said 15 ion conductivity solid polymer electrolytes whose configuration member is a separator.

[0040] 18. Said 1 thru/or 17 ion conductivity solid polymer electrolytes whose electrolyte salt is a sulfonate expressed with a bottom type (I).

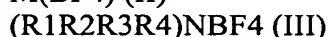
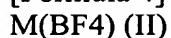
[Formula 3]



X is N, C, B, or CR radical (R is an ARUKIRI radical) among [type, and n is the integer of 1-3. ]

19. Said 18 ion conductivity solid polymer electrolytes which are what contains at least one sort of tetrafluoroborate further chosen from the bottom type (II) and (III) the becoming group as an electrolyte salt.

[Formula 4]



That  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$  are the same or the alkyl group which may be different from each other, and M express alkali metal and alkaline earth metal among [type. ]

20. Said 1 thru/or 19 ion conductivity solid polymer electrolytes whose class of electrolyte salt contained in each bridge formation mold macromolecule is a thing different, respectively.

21. Said 1 thru/or 20 ion conductivity solid polymer electrolytes whose ion conductivity giant-molecule solid electrolyte is a thing containing propylene carbonate.

[0041] 22. Said 21 ion conductivity solid polymer electrolytes whose ion conductivity giant-molecule solid electrolyte is what contains dimethyl carbonate further.

23. The electrochemistry component which has said ion conductivity macromolecule part solid electrolyte of 1 thru/or 22 as a component.

24. The electrochemistry component of said 23 in which an ion conductivity solid polymer electrolyte is formed by uniting with the configuration member of an electrochemistry component.

25. said a certain electrochemistry component of 24 by which the configuration member of an electrochemistry component was constituted from a conductive polymer or conductive matter blend polymeric materials.

26. Said electrochemistry component of 23-25 whose electrochemistry component is a rechargeable battery.

27. Said 26 electrochemistry components whose negative-electrode active material is a non-graphite.

[0042]

[Effect]

1. By compounding a bridge formation mold macromolecule with an elastic modulus different claim 1, the firmer ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) was obtained.

2. The ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) which does not have degradation in claim



2 ionic conductivity and an elastic modulus was obtained.

3. The ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) which hetero atoms other than claim 3 carbon made promote ionization of an electrolyte salt, raised the ionic conductivity of a solid electrolyte, and raised reinforcement was obtained.

4. The ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) with an elastic modulus higher than claim 4 was obtained.

5. By carrying out the laminating of the bridge formation mold macromolecule with claim 5, especially a different elastic modulus, the firm ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) which does not need a diaphragm was obtained, and the internal resistance of a cell was able to be pressed down.

6. By compounding claim 6 and a 7 particle-like electrolyte, the firm ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) which does not need a filler was obtained, and the internal resistance of a cell was able to be pressed down.

7. By making the sulfonate expressed with the type before claim 8 (I) contain, the ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) whose ionic conductivity improved was obtained, without deteriorating an elastic modulus.

8. By making a before type (II) and (III) the tetrafluoroborate expressed contain further as a claim 9 electrolyte salt, the ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) which does not have degradation of an elastic modulus further compared with the aforementioned thing was obtained.

9. The ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) which has a higher elastic modulus by containing a separate electrolyte salt in a bridge formation mold macromolecule layer with an elastic modulus different claim 10 was obtained.

10. The ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) whose elastic modulus improved was obtained, without ionic conductivity deteriorating by making claim 11 propylene carbonate contain.

11. Content of claim 12 propylene carbonate and dimethyl carbonate obtained the ion conductivity solid polymer electrolyte (viscoelastic body) with good ionic conductivity and elastic modulus.

12. All the solid-state electrochemistry components that there are not claims 13 and 14 and 15 liquid leak, and also prevented the short circuit were producible.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

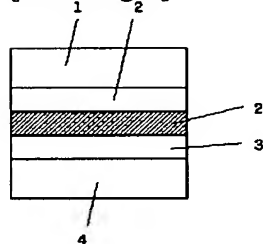
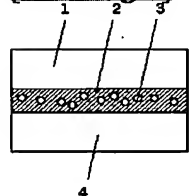
**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]**

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section partition] The 3rd partition of the 3rd section  
 [Publication date] November 20, Heisei 13 (2001. 11.20)

[Publication No.] JP,9-235479,A  
 [Date of Publication] September 9, Heisei 9 (1997. 9.9)  
 [Annual volume number] Open patent official report 9-2355  
 [Application number] Japanese Patent Application No. 8-67108  
 [The 7th edition of International Patent Classification]

C08L 101/00      LTB  
 C08K    3/18  
 3/30  
 3/32  
 C08L    33/06      LHV  
 33/14  
 H01M    10/40  
 // H01M    6/18

## [FI]

C08L 101/00      LTB  
 C08K    3/18  
 3/30  
 3/32  
 C08L    33/06      LHV  
 33/14  
 H01M    10/40      B  
 6/18              E

[Procedure revision]  
 [Filing Date] April 26, Heisei 13 (2001. 4.26)  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0011  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]

[0011] The solid state of the electrolytic solution by this invention is attained by carrying out a polymerization with heat or an activity beam of light, after pouring the above-mentioned bridge formation polymerization nature compound constituent containing at least one sort of tetrafluoroborate chosen from the sulfonate shown by the front formula (I) or this and a before type (II), and (III) the becoming group as an electrolyte salt into a hermetic container or coating a base material (for example, a film, a metal, glass). As an activity beam of light, light, ultraviolet rays, an electron ray, a gamma ray, and an X-ray can usually be used. It is the activity beam of

light which makes wavelength of 100-800nm the dominant wavelength preferably among these. The solidified electrolytic solution (solid electrolyte) has the shape of the shape of a film, or a sheet, or can be used as a product with some components of an electrochemistry component, and the gestalt compound-ized beforehand. Although the electrolytic solution may be whichever of a drainage system and a non-drainage system fundamentally, especially use of nonaqueous electrolyte is desirable. In the cell containing nonaqueous electrolyte like a lithium cell, if said solid electrolyte of this invention is used instead of the nonaqueous electrolyte, it will demonstrate the engine performance which was excellent as an electrolyte. Although what dissolved the electrolyte salt in the non-aqueous solvent is mentioned as nonaqueous electrolyte which should be solidified, if it uses for usual nonaqueous electrolyte, there will be especially no limit as an electrolyte salt. As this electrolyte salt,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_3$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , or a sulfonate is mentioned, for example. As a sulfonate, although  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , etc. are mentioned, for example, the thing equivalent to the sulfonate shown especially by the before formula (I) is desirable. However, there is corrosive in said sulfonate electrolyte, when especially a positive-electrode charge collector is made into aluminum, it is remarkable, and in order to press down corrosive [ this ], it can suppress corrosive by adding other electrolytes and at least one sort of tetrafluoroborate chosen from the front type (II) and (III) the becoming group especially as mentioned above. As this tetrafluoroborate,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ , etc. are mentioned, for example. 1.0-7.0 mols /of concentration of the electrolyte salt in nonaqueous electrolyte are [ 1. ] usually 1.0-5.0 mols/l. in rate preferably among a non-aqueous solvent. The solid electrolyte which has solid-state reinforcement sufficient byl. in less than 1.0 mols /is not obtained. Moreover, if l. is exceeded in 7.0 mols /, the dissolution of an electrolyte salt will become difficult.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0012

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0012] the amount polymer of bridge formation mold macromolecules with which nonaqueous electrolyte forms a matrix -- receiving -- usually -- it is 500 - 800 % of the weight especially preferably 400 to 900% of the weight preferably 200% of the weight or more. At less than 200 % of the weight, ionic conductivity high enough is not obtained, but if it exceeds 900 % of the weight, the solid state of nonaqueous electrolyte will become difficult. Moreover, a solid state is preferably required at 200 - 400 % of the weight to obtain the high rate of viscoelasticity. As a solvent of nonaqueous electrolyte, a methyl jig lime besides propylene carbonate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, sulfolane, dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 2-dimethoxyethane, 1, and 2-ethoxy methoxyethane, a methyl TORIGU lime, methyl tetraglyme, ethyl glyme, an ethyl jig lime, a butyl jig lime, etc. are mentioned. Although sufficient solid-state reinforcement can be obtained by making especially propylene carbonate contain, the amount used is 10 - 50 % of the weight still more preferably 5% or more preferably. By making dimethyl carbonate contain furthermore in addition to this propylene carbonate, the solid electrolyte which has sufficient solid-state reinforcement and ion conductivity can be obtained by obtaining sufficient solid-state reinforcement by propylene carbonate, and raising ion conductivity by dimethyl carbonate. In the solid electrolyte which makes a matrix two more or more sorts of bridge formation mold macromolecules, an electrolyte salt especially an aforementioned sulfonate, and aforementioned tetrafluoroborate may be contained in a solid electrolyte different, respectively, and said both may be mixed and contained. Moreover, when carrying out mixed content of the electrolyte salt, the content ratios of the electrolyte salt to contain may differ. Especially in a tetrafluoroborate independent case, a firmer solid electrolyte can be obtained. In order to obtain the ion conductivity solid polymer electrolyte of this invention, it is required to specify the aforementioned concentration and the unsaturated-carboxylic-acid ester concentration of an electrolyte salt in nonaqueous electrolyte in the suitable range, and close relation among both is. As concentration of all the unsaturated-carboxylic-acid ester for the solid state of electrolyte salt concentration near 1.0 mol/l. of the minimum of the electrolytic solution, about 20 - 50 % of the weight is needed, and the solid electrolyte with which electrolyte salt concentration has property with unsaturated-carboxylic-acid ester concentration sufficient with about 10 - 20% of the weight of an addition in high concentration 1.5 mols [l. ] or more can be produced.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0031

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0031] Example 11

When it irradiated with the high pressure mercury vapor lamp like the example 1 except carrying out concomitant use mixing and using the screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate 0.043 section as the benzoin-iso-propyl-ether 0.028 section and a thermal polymerization initiator as a photopolymerization initiator and solidified by performing thermal polymerization at predetermined temperature further, ionic conductivity was  $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm, and elastic modulus were  $3.6 \times 10^3$  dyn/cm<sup>2</sup> and  $7.5 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>, respectively.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0040

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0040] 18. Said 1 thru/or 17 ion conductivity solid polymer electrolytes whose electrolyte salt is a sulfonate expressed with a bottom type (I).

[Formula 3]

$\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$  (I)

X is N, C, B, or CR radical (R is an alkyl group) among [type, and n is the integer of 1-3. ]

19. Said 18 ion conductivity solid polymer electrolytes which are what contains at least one sort of tetrafluoroborate further chosen from the bottom type (II) and (III) the becoming group as an electrolyte salt.

[Formula 4]

$\text{M}(\text{BF}_4)$  (II)

$(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4)\text{NBF}_4$  (III)

That  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$  are the same or the alkyl group which may be different from each other, and M express alkali metal and alkaline earth metal among [type. ]

20. Said 1 thru/or 19 ion conductivity solid polymer electrolytes whose class of electrolyte salt contained in each bridge formation mold macromolecule is a thing different, respectively.

21. Said 1 thru/or 20 ion conductivity solid polymer electrolytes whose ion conductivity giant-molecule solid electrolyte is a thing containing propylene carbonate.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235479

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 3/18  
C08K 3/30  
C08K 3/32  
C08L 33/06  
C08L 33/14  
H01M 10/40  
// H01M 6/18

(21)Application number : 08-067108

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1996

(72)Inventor : YANAI MASAHIRO  
OSAWA TOSHIYUKI

(54) IONICALLY CONDUCTIVE SOLID POLYELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ionically conductive solid polyelectrolyte having a high ionic conductivity by incorporating specific electrolytic salts into a matrix comprising a composite of cross-linkable polymers having different elastic moduli.

SOLUTION: Equal amts. of electrolytic salts represented by formulas  $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$  (wherein X is N, C, B, or CR; R is an alkyl; and (n) is 1-3) and  $\text{M}(\text{BF}_4)$  (wherein M is an alkali metal, etc.) are dissolved in a propylene carbonate-dimethyl carbonate mixture, etc. Thus obtd. soln. is mixed with a monofunctional monomer (e.g. ethoxydiethylene glycol acrylate), a polyfunctional monomer (e.g. trimethylolpropane triacrylate), and a photopolymn. initiator to give photopolymerizable soln. A. Photopolymerizable soln. B is prepd. in the same way by changing the monomer ratio only. Soln. A is poured in a certain container to form a thin film and hardened by irradiating with ultraviolet rays. Soln. B is cast onto the above-formed film and hardened by irradiating with ultraviolet rays to give an ionically conductive solid polyelectrolyte having a viscoelastic modulus of 104-106dyn/cm<sup>2</sup> and an ionic conductivity of 10<sup>-4</sup>-10<sup>-2</sup>S/cm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3423832

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 13 年 11 月 20 日 (2001. 11. 20)

【公開番号】特開平 9-235479

【公開日】平成 9 年 9 月 9 日 (1997. 9. 9)

【年通号数】公開特許公報 9-2355

【出願番号】特願平 8-67108

【国際特許分類第 7 版】

C08L 101/00 LTB

C08K 3/18

3/30

3/32

C08L 33/06 LHV

33/14

H01M 10/40

// H01M 6/18

【F I】

C08L 101/00 LTB

C08K 3/18

3/30

3/32

C08L 33/06 LHV

33/14

H01M 10/40 B

6/18 E

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 4 月 26 日 (2001. 4. 26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明による電解液の固体化は、電解質塩として、前式 (I) で示されるスルホン酸塩、またはこれと前式 (II) および (III) よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のテトラフルオロボレート塩を含有する前述の架橋重合性化合物組成物を密封容器に注入するか、あるいは支持体 (例えばフィルム、金属、ガラス) にコーティングした後、熱又は活性光線で重合することにより達成される。活性光線としては、通常、光、紫外線、電子線、 $\gamma$  線、X 線が使用できる。これらのうち、好ましくは、100~800nm の波長を主波長とする活性光線である。固体化された電解液 (固体電解質) は、フィルム状やシート状であるいは電気化学素子の構成要素の一部とあらかじめ複合化された形態で製品とすることができる。電解液は基本的には水系、非水系のどちらであってもよいが、特に非水電解液の使用が好ましい。

い。本発明の前記固体電解質は、リチウム電池のような非水電解液を含む電池において、その非水電解液の代りに用いると、電解質として優れた性能を発揮する。固体化すべき非水電解液としては、電解質塩を非水溶媒に溶解させたものが挙げられるが、電解質塩としては、通常、非水電解液に用いるものであれば、特に制限はない。該電解質塩としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_3$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  あるいはスルホン酸塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、例えば  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  などが挙げられるが、特に前式 (I) で示されるスルホン酸塩に相当するものが好ましい。ただし、前記スルホン酸塩電解質には腐食性があり、特に正極集電体をアルミニウムとしたときは顕著であり、この腐食性を押さえるためには、他の電解質、特に前記のように、前式 (II) および (III) よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のテトラフルオロボレート塩を加えることにより腐食性を抑えることができる。該テトラフルオロボレート塩としては、例えば  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$  などが挙げられる。非水電解液中の電解



質塩の濃度は非水溶媒中、通常1.0～7.0モル／  
l、好ましくは1.0～5.0モル／lの割合である。  
1.0モル／l未満では十分な固体強度を有する固体電  
解質が得られない。また、7.0モル／lを超えると電  
解質塩の溶解が難しくなる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】非水電解液はマトリクスを形成する架橋型  
高分子量重合体に対し、通常、200重量%以上、好ま  
しくは400～900重量%、特に好ましくは500～  
800重量%である。200重量%未満では十分に高い  
イオン伝導度が得られず、900重量%を超えると非水  
電解液の固体化が困難になる。また、高い粘弾性率を得  
るには好ましくは200～400重量%にて固体化が必要  
である。非水電解液の溶媒として、プロピレンカーボ  
ネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、  
ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホ  
ラン、ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチル  
テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 2-  
ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタンの  
他、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテ  
トラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブ  
チルジグリム等が挙げられる。特にプロピレンカーボ  
ネートを含有させることにより、十分な固体強度を得  
ることができるが、その使用量は、好ましくは5%以上、  
さらに好ましくは10～50重量%である。さらにこの  
プロピレンカーボネートに加えてジメチルカーボネート  
を含有させることにより、プロピレンカーボネートによ  
って十分な固体強度を得、ジメチルカーボネートによ  
ってイオン伝導性を上昇させることにより、十分な固体強  
度およびイオン伝導性を有する固体電解質を得ることが  
できる。更に2種以上の架橋型高分子をマトリクスとす  
る固体電解質において前記の電解質塩、特にスルホン酸  
塩およびテトラフルオロボレート塩をそれぞれ異なる固  
体電解質中に含有しても良いし、前記両者を混合して含  
有しても良い。また、電解質塩を混合含有させる場合、  
含有する電解質塩の含有比率が異なっても良い。特にテ  
トラフルオロボレート塩単独の場合、より強固な固体電  
解質を得ることができる。本発明のイオン伝導性高分子  
固体電解質を得るためには、非水電解液中における前記  
の電解質塩の濃度と不飽和カルボン酸エステル濃度を適  
切な範囲に規定することが必要であり、両者の間には密  
接な関係がある。電解質塩濃度がその下限の1.0モル  
／l付近では電解液の固体化のための全不飽和カルボン

酸エステルの濃度としては20～50重量%程度が必要  
となり、電解質塩濃度が、1.5モル／l以上の高濃度  
では不飽和カルボン酸エステル濃度は10～20重量%  
程度の添加量で十分な特性を有する固体電解質が作製で  
きる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】実施例11

光重合開始剤として、ベンゾインイソプロピルエーテル  
0.028部、熱重合開始剤としてビス(4-tert-ブチ  
ルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.04  
3部を併用混合して用いる以外は、実施例1と同様に高  
圧水銀灯にて照射し、さらに所定温度で熱重合を行い固  
体化したところイオン伝導度は $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、弾性率はそれぞれ $3.6 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $7.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】18. 電解質塩が下式(I)で表わされ  
るスルホン酸塩である前記1ないし17のイオン伝導性  
高分子固体電解質。

【化3】



【式中、XはN、C、BまたはCR基(Rはアルキル  
基)であり、nは1～3の整数。】

19. 電解質塩として、さらに下式(II)および(II  
I)よりなる群から選ばれた少なくとも1種のテトラフ  
ルオロボレート塩を含有するものである前記18のイオ  
ン伝導性高分子固体電解質。

【化4】



【式中、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ は同一または相異なってい  
ても良いアルキル基、また、Mはアルカリ金属、アルカリ  
土類金属を表わす。】

20. 各架橋型高分子中に含有される電解質塩の種類  
が、それぞれ異なるものである前記1ないし19のイオ  
ン伝導性高分子固体電解質。

21. イオン伝導性高分子固体電解質が、プロピレン  
カーボネートを含有するものである前記1ないし20の  
イオン伝導性高分子固体電解質。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235479

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L T B		C 0 8 L 101/00	L T B
C 0 8 K 3/18			C 0 8 K 3/18	
3/30			3/30	
3/32			3/32	
C 0 8 L 33/06	L H V		C 0 8 L 33/06	L H V
審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-67108

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 谷内 將浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性高分子固体電解質および該固体電解質を使用した電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 イオン伝導度および均一性に優れるとともに、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子をマトリクスとするイオン伝導性高分子固体電解質および該固体電解質を使用した電気化学素子、特に二次電池の提供。

【解決手段】 電解質塩を含有し、架橋型高分子をマトリクスとする高分子固体電解質において、マトリクスが少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物であることを特徴とするイオン伝導性高分子固体電解質および該固体電解質を使用した電気化学素子、特に二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩を含有し、架橋型高分子をマトリクスとする高分子固体電解質において、マトリクスが少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物であることを特徴とするイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項2】 少なくとも1種の架橋型高分子が単官能性モノマーと多官能性モノマーを含有する架橋重合性組成物を架橋重合して形成されたものである請求項1記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項3】 単官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーが炭素以外のヘテロ原子を含むものである請求項1又は2記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項4】 少なくとも1種の架橋型高分子が光重合開始剤および熱重合開始剤を含有する架橋重合性組成物を架橋重合して形成されたものである請求項1、2または3記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項5】 架橋型高分子の複合物が、少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の積層物である請求項1、2、3または4記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項6】 架橋型高分子の複合物が、少なくとも1種以上の架橋型高分子の微粒子を弾性率の異なる少なくとも1種以上の架橋型高分子よりなるマトリクス層中へ均一に分散させた分散物である請求項1、2、3または4記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項7】 微粒子が、熱架橋性重合性組成物を熱架橋重合して作成されたものであり、前記微粒子を均一分散させた架橋型高分子層が光架橋性重合組成物を光架橋重合して形成されたものである請求項6記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項8】 電解質塩が、下式(Ⅰ)で表わされるスルホン酸塩である請求項1、2、3、4、5、6または7記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

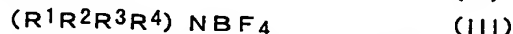
【化1】



〔式中、XはN、C、BまたはCR基(Rはアルキル基)であり、nは1～3の整数。〕

【請求項9】 電解質塩としてさらに、下式(Ⅱ)および(Ⅲ)よりなる群から選ばれた少なくとも1種のテトラフルオロボレート塩を含有するものである請求項8記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【化2】



〔式中、 $R^1R^2R^3R^4$ は同一または相異なっているも良いアルキル基、また、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属を表わす。〕

【請求項10】 各架橋型高分子中に含有される電解質塩の種類が、それぞれ異なるものである請求項1、2、

3、4、5、6、7、8または9記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項11】 イオン伝導性高分子固体電解質が、プロピレンカーボネートを含有するものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項12】 イオン伝導性高分子固体電解質が、さらにジメチルカーボネートを含有するものである請求項11記載のイオン伝導性高分子固体電解質。

【請求項13】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12記載のイオン伝導性高分子固体電解質を構成要素として有する電気化学素子。

【請求項14】 イオン伝導性高分子固体電解質が電気化学素子の構成部材と一体化して形成されたものである請求項13記載の電気化学素子。

【請求項15】 電気化学素子の部材が導電性高分子材料あるいは導電性物質ブレンド高分子材料で形成されたものである請求項14記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、新規な固体電解質および該固体電解質を使用した電気化学素子、特に二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】電解質を含む電気化学素子においては、その電解質の固体化(固化)が強く望まれている。従来より、電気化学素子としての電池は電解液を使用しているため、電解液の漏れ、溶媒の揮発による電池内の乾燥があるばかりでなく、電池容器(電槽)内では、電解液のかたよりにより隔膜が部分的に乾燥状態になり、このことが内部インピーダンスの上昇あるいは内部短絡の原因になる。またエレクトロクロミックデバイスの表示用固体電解質においても、動作速度を十分に満足するものは得られていない。これらの欠点を解決するための方法として高分子固体電解質を用いることが提案されている。その具体例として、オキシエチレン鎖やオキシプロピレン鎖を含有するマトリクスポリマーと無機塩との固溶体が挙げられるが、このものは完全固体であり、加工性に優れるものの、そのイオン伝導度は、室温で $10^{-5}$  S/cmと通常の非水電解液に比べて3桁ほど低い。この低い伝導度を改良する方法として、ミクロンオーダーの薄膜の高分子固体電解質膜を用いることも提案されているが、このようなミクロンオーダーの薄膜の厚さを電池内部の電解が均一になるようにコントロールすることは難しく、得られる電池の信頼性も低い。高分子固体電解質のイオン伝導度を向上させるために、高分子に有機電解液を溶解させて半固形状のものにする方法(特開昭54-104541号公報)や、電解質を加えた液状モノマーを重合反応させて電解質を含む架橋重合体とする方法(特開昭63-94501号公報)が提案されてい

る。しかし、前者の方法で得られる固体電解質はその固体強度が十分でないという問題を含み、また、後者の方法で得られる固体電解質は、十分な固体強度を有するものの、イオン伝導度の点で未だ不満足であるという問題を含む。イオン伝導度および均一性に優れるとともに、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する固体電解質として最近ゲルが注目されてきている。その理由は、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質として使用するに十分な固体強度を得ることができるうえに、加工性に富むので、電気化学素子の信頼性の向上に役立ち、特に電池などのくり返し特性に優れたものが得られるためである。また、近年、電解液を含有する組成の固体電解質が開発されてきているが、電気化学素子として固体強度は十分であるが、イオン伝導度は、未だ充分でないか、イオン伝導度は高いものが得られるが、電気化学素子として固体強度が十分でないなど、両方の要件を満足するものは得られていないのが現状である。そのため、薄型の素子に適用すると電極間の短絡や素子の破壊がおこりやすい。これを解決する手段として固体電解質中に多孔質体やフィラーなどを一体化させることにセパレータを間にもうけることにより電気化学素子の電極間の短絡等を防止する方法が提案されている（特開昭 60-198787、特開昭 60-165058）が、これらの方法では均一な電解質層は得にくく、電池内部の電解が均一になるようにコントロールすることは難しく、得られる電池の信頼性は不十分であり、内部抵抗増加につながる。また、その改良としてイオン伝導性粉末をフィラーとして介在させる（USP 4990413）固体高分子電解質の提案がなされているが、無機粉末であるため媒質の固体電解質とのなじみが悪いという面がある。

#### 【0003】

【目的】本発明は従来の高分子をマトリクスとする固体電解質に見られる前記問題点を解決し、イオン伝導度および均一性に優れるとともに、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子をマトリクスとするイオン伝導性高分子固体電解質および該固体電解質を使用した電気化学素子、特に二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴の1つは、前記課題を解決するために、架橋型高分子をマトリクスとする高分子固体電解質として、前記マトリクスが少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物であることを特徴とする粘弾性体状イオン伝導性高分子固体電解質（以下、イオン伝導性高分子固体電解質ともいう。）を提供したことにある。本発明により提供される前記のイオン伝導性高分子固体電解質は、イオン伝導度を低下させることなく、かつ十分な固体強度を有する。すなわち、本発明のイオン伝導性高分子固体電解質は、

高イオン伝導度、高温安定性、易加工性および粘着性を有し、さらに多量の電解液を含みながら、保液性に優れ、かつ保形性において優れたものである。

【0005】以下、本発明のイオン伝導性高分子固体電解質の構成について説明する。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質のマトリクスを構成する少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物としては、少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の積層物（図1）および少なくとも1種以上の架橋型高分子の微粒子を、該微粒子と異なる種類の少なくとも1種以上の架橋型高分子よりなるマトリクス中へ均一に分散させた分散物が挙げられる（図2）。特に後者の場合には、より強固なイオン伝導性高分子固体電解質が得られる。前記前者の積層型固体電解質の膜厚は、0.1~50 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.5~10 $\mu$ mである。また、前記後者の微粒子分散型固体電解質の分散微粒子の粒径は、0.1~50 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.5~10 $\mu$ mである。前記微粒子は、固体電解質中に一層で均一に分散されており、1mm<sup>2</sup>中には該微粒子の粒径に応じて2000個以内の範囲で分散されている。例えば、該微粒子の粒径が2~3 $\mu$ mの場合には、50~200個位が適当であり、その密度としては0.1~50容量%、好ましくは1~20容量%である。特に、前記微粒子を構成する架橋型高分子の弾性率は、フィラーとしての使用も考慮すると該微粒子を均一に分散させた架橋型高分子層を構成する架橋型高分子の弾性率より高いことが好ましい。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質の粘弾性率は、10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup>であること、特に前記積層型固体電解質あるいは微粒子分散型固体電解質の粘弾性率は、10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup>であることが望ましい。

【0006】前記イオン伝導性高分子固体電解質は、架橋性重合性化合物の溶液を架橋重合反応を行わせることによって形成させることができる。前記架橋性重合性化合物としては、熱重合性の他、光、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線、X線等の活性光線で重合性を示すものが挙げられる。本発明で用いる重合性化合物の種類は、特に制約されず、前記のように熱重合および活性光線重合などの重合反応を生起して架橋重合体を得るものが包含されるが、架橋高分子マトリクスを形成することができる単官能性モノマーと多官能性モノマーの組合せが好ましい。特に前記多官能性モノマーとして、三官能性モノマーを使用すると、さらにイオン伝導度が高く、電気化学素子用固体電解質として十分な強度および粘弾性を有する架橋高分子マトリクスが得られる。前記重合性化合物としては、その分子内に酸素原子、窒素原子、イオウ原子等の炭素以外のヘテロ原子を含むものが好ましい。この固体電解質の形成は、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、この場合には、大気中で製造する場合に比べてイオン伝導度、強度の点で優れたイオン伝導性高分子固

体電解質が得られる。得られた該固体電解質は、その炭素以外のヘテロ原子は電解質塩のイオン化を促進させ、前記粘弾性体と電解質塩からなる固体電解質のイオン伝導性を向上させるとともに、該固体電解質の強度を向上させる働きもあると推定される。また、本発明においては、単官能性モノマーに対する多官能性モノマーの添加量を変更することにより、異なる弾性率を持つ2種以上の架橋型高分子を得ることができる。特に多官能性モノマーとして3官能不飽和カルボン酸エステルの添加量を変化させ、2種の弾性率をもつ強度の点で優れた固体電解質を得ることができる。

【0007】以下、前記重合性化合物を更に具体的に説明する。重合性化合物としては、単官能および多官能の(メタ)アクリレートモノマーあるいはプレポリマーが挙げられる。なお、本明細書における(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。単官能アクリレートとしては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等]、脂環式(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等]、ヒドロキシポリオキシアルキレン(オキシアルキレン基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[ヒドロキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等]およびアルコキシアルキル(アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等]が挙げられる。3官能以上の多官能(メタ)アクリレートの例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が好ましい。その他の(メタ)アクリレートの具体例としては、例えば、メチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェニルエチレングリコール、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタアクリレート等のアルキルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチルプロピレングリコールアクリレート、ブチルプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート等のアルキルプロピレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0008】前記(メタ)アクリレートは複素環基を含

有していても良く、該複素環基としては、酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子を含む複素環の残基である。この(メタ)アクリレート中に含まれる複素環基の種類は特に制限されるものではないが、例えば、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基等を有するフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが好ましい。その他複素環基を有する(メタ)アクリレートとしては、フルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のフルフリル基あるいはテトラヒドロフルフリル基を有するアルキレングリコールアクリレートが挙げられる。前記(メタ)アクリレートおよびそのプレポリマーの分子量は、通常500未満、好ましくは300以下である。分子量が、500以上の(メタ)アクリレートでは得られる固体電解質から非水溶媒が滲出しやすい。なお、前記(メタ)アクリレート化合物は、単独で使用しても良いが、2種類以上を混合して使用することもできる。また、前記(メタ)アクリレート化合物の使用割合は、非水電解液に対して50重量%以下、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%である。

【0009】多官能性モノマーとしては、多官能不飽和カルボン酸エステルが好ましい。該多官能不飽和カルボン酸エステルを併用することにより、粘弾性率、イオン伝導度とも理想的な固体電解質を得ることができる。多官能不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するモノマーあるいはプレポリマーが挙げられるが、特に3個の(メタ)アクリロイル基を有する3官能の不飽和カルボン酸エステルが、保液性、イオン伝導度、強度に優れたイオン伝導性高分子固体電解質を与える点で最も好ましい。前記多官能不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、エチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、本発明で用いる重合性化合物としては、前記単官能および多官能の(メタ)アクリレート、多官能不飽和カルボン酸エステル以外に、ポリエーテルとポリチオールとの組み合わせが挙げられる。単官能性モノマーに多官能性モノマーを併用する場合、該多官能性モノマーが多官能不飽和カルボン酸

エステルである場合、該多官能不飽和カルボン酸エステルの添加量は、非水電解液に対して4重量%以下、好ましくは0.05~2重量%である。特に3官能不飽和カルボン酸エステルを併用する場合には、2重量%以下、好ましくは0.05~0.5重量%という少量の添加量でイオン伝導度や強度の点で優れた固体電解質を得ることができる。

【0010】前記多官能不飽和カルボン酸エステルの重合開始剤としては、カルボニル化合物〔ベンゾイン類（ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -フェニルベンゾイン等）、アントラキノン類（アントラキノン、メチルアントラキノン、クロルアントラキノン等）、その他の化合物（ベンジル、ジアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーマート等）〕、硫黄化合物（ジフェニルスルフィド、ジチオカーバメート等）、多縮合環系炭化水素のハロゲン化合物（ $\alpha$ -クロルメチルナフタリン等）、色素類（アクリルフラビン、フルオレセン等）、金属塩類（塩化鉄、塩化銀等）、オニウム塩類（ $P$ -メトキシベンゼンジアゾニウム、ヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルアイオドニウム、トリフェニルスルフォニウム等）などの光重合開始剤が挙げられる。これらは単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用できる。好ましい光重合開始剤は、カルボニル化合物、硫黄化合物及びオニウム塩類である。熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、エチルメチルケトンペルオキシド、ビス（4- $t$ -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート等を挙げることができる。また、ジメチルアニリン、ナフテン酸コバルト、スルフィン酸、メルカプタン等の重合開始剤も併用できる。さらに、増感剤、貯蔵安定剤も必要により併用できる。更に、上記光重合開始剤、熱重合開始剤等を併用して使用することもできる。更に上記光重合開始剤、熱重合開始剤等を併用して使用することにより、より高い粘弾性率を持つ高分子固体電解質を得ることができる。特に光重合開始剤、熱重合開始剤は限定されるものではないが、光重合開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテル、熱重合開始剤としてビス（4- $t$ -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネートを併用することが好ましい。また、光照射により発生した熱も重合に関与するため重合の効率を良好にすることもできる。増感剤としては、尿素、ニトリル化合物（ $N$ 、 $N$ -ジ置換- $P$ -アミノベンゾニトリル等）、燐化合物（トリ- $n$ -ブチルホスフィン等）が好ましく、貯蔵安定剤としては、第4級アンモニウムクロライド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノンが好ましい。重合開始剤の使用量

は、全不飽和カルボン酸エステルに対し、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%である。増感剤及び貯蔵安定剤の使用量は、全不飽和カルボン酸エステル100重量部に対し、通常、0.1~5重量部である。

【0011】本発明による電解液の固体化は、電解質塩として、前式（I）で示されるスルホン酸塩、またはこれと前式（II）および（III）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のテトラフルオロボレート塩を含有する前述の架橋重合性化合物組成物を密封容器に注入するか、あるいは支持体（例えばフィルム、金属、ガラス）にコーティングした後、熱又は活性光線と重合することにより達成される。活性光線としては、通常、光、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線、 $X$ 線が使用できる。これらのうち、好ましくは、100~800nmの波長を主波長とする活性光線である。固体化された電解液（固体電解質）は、フィルム状やシート状であるいは電気化学素子の構成要素の一部とあらかじめ複合化された形態で製品とすることができる。電解液は基本的には水系、非水系のどちらであってもよいが、特に非水電解液の使用が好ましい。本発明の前記固体電解質は、リチウム電池のような非水電解液を含む電池において、その非水電解液の代りに用いると、電解質として優れた性能を発揮する。固体化すべき非水電解液としては、電解質塩を非水溶媒に溶解させたものが挙げられるが、電解質塩としては、通常の非水電解液に用いるものであれば、特に制限はない。該電解質塩としては、例えば $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $NaClO_3$ 、 $LiCF_3CO_3$ 、 $NaSCN$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ あるいはスルホン酸塩等が挙げられる。スルホン酸塩としては、例えば $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiCH_3(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiClO_4$ などが挙げられるが、特に前式（I）で示されるスルホン酸塩に相当するものが好ましい。ただし、前記スルホン酸塩電解質には腐食性があり、特に正極集電体をアルミニウムとしたときは顕著であり、この腐食性を抑えるためには、他の電解質、特に前記のように、前式（II）および（III）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のテトラフルオロボレート塩を加えることにより腐食性を抑えることができる。該テトラフルオロボレート塩としては、例えば $LiBF_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $KBF_4$ 、 $Mg(BF_4)_2$ などが挙げられる。非水電解液中の電解質塩の濃度は非水溶媒中、通常1.0~7.0モル/1、好ましくは1.0~5.0モル/1の割合である。1.0モル/1未満では充分な固体強度を有する固体電解質が得られない。また、7.0モル/1を超えると電解質塩の溶解が難しくなる。

【0012】非水電解液はマトリクスを形成する架橋型高分子量重合体に対し、通常、200重量%以上、好ましくは400~900重量%、特に好ましくは500~



800重量%である。200重量%未満では十分に高いイオン伝導度を得られず、900重量%を超えると非水電解液の固体化が困難になる。また、高い粘弾性率を得るには好ましくは200~400重量%にて固体化が必要である。非水電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタンの他、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等のグリム類が挙げられる。特にプロピレンカーボネートを含有させることにより、充分な固体強度を得ることができるが、その使用量は、好ましくは5%以上、さらに好ましくは10~50重量%である。さらにこのプロピレンカーボネートに加えてジメチルカーボネートを含有させることにより、プロピレンカーボネートによって充分な固体強度を得、ジメチルカーボネートによってイオン伝導性を上昇させることにより、充分な固体強度およびイオン伝導性を有する固体電解質を得ることができる。更に2種以上の架橋型高分子をマトリクスとする固体電解質において前記の電解質塩、特にスルホン酸塩およびテトラフルオロボレート塩をそれぞれ異なる固体電解質中に含有しても良いし、前記両者を混合して含有しても良い。また、電解質塩を混合含有させる場合、含有する電解質塩の含有比率が異なっても良い。特にテトラフルオロボレート塩単独の場合、より強固な固体電解質を得ることができる。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質を得るためには、非水電解液中における前記の電解質塩の濃度と不飽和カルボン酸エステル濃度を適切な範囲に規定することが必要であり、両者の間には密接な関係がある。電解質塩濃度がその下限の1.0モル/1付近では電解液の固体化のための全不飽和カルボン酸エステルの濃度としては20~50重量%程度が必要となり、電解質塩濃度が、1.5モル/1以上の高濃度では不飽和カルボン酸エステル濃度は10~20重量%程度の添加量で充分な特性を有する固体電解質が作製できる。

【0013】本発明のイオン伝導性高分子固体電解質は、導電性高分子材料あるいは導電性物質ブレンド高分子材料との複合化において好ましい特性を有する。これは、重合する前のモノマー溶液が高分子材料にしみこんで高分子材料を膨潤させるとともに、高分子材料内部にまで充分浸透し、その後、重合反応により固体化するため、高分子材料と明確な界面が形成されず、両者の界面抵抗を小さくすることができるためである。従来のイオン解離基を含むポリマーマトリクスと無機塩の固溶体で代表されるような固体電解質では、固体電解質と活物質との界面において分極が生じやすく、大きな界面抵抗を

有する。これに対して本発明のイオン伝導性高分子固体電解質は前述したごとく溶液の性質を持ちつつ固体状であるため、通常の電解液と同様に陰イオン、陽イオンとも移動が容易なため、導電性高分子材料を用いる電池においては分極等が生じにくくより好ましい組み合わせであるといえる。導電性高分子材料と本発明のイオン伝導性高分子固体電解質の複合化方法は一般的にはイオン伝導性高分子固体電解質形成用架橋重合性組成物を導電性高分子材料に含浸させた後、前述したような重合手段により粘弾性体とし複合化を行なう。前記本発明の固体電解質と複合化される導電性高分子材料としては、例えば、正極活物質として用いられているピロール、チオフェン等を単量体とする複素五員環系化合物重合体、ベンゼン、アズレン等を単量体とする芳香族炭化水素系化合物重合体、アニリン、ジフェニルベンジジン等を単量体とするアミン化合物重合体、ポリアリーレンビニレンの他、エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン等の不飽和炭化水素のハロゲン置換体を単量体とする不飽和脂肪族系化合物重合体等が挙げられ、それら単量体の重合方法としては、酸化剤を使用する化学重合法、電気エネルギー利用する電解重合法を用いることができる。また、前記導電性物質ブレンドポリマーとしては、負極活物質として用いられている炭素系材料/ポリマー、例えば天然グラファイト/ポリフッ化ビニリデン、天然グラファイト、フリュードコークス混合/ポリフッ化ビニリデン、フリュードコークス混合/変性ポリビニルピリジン、天然グラファイト、フリュードコークス/変性ポリビニルピリジン等が挙げられる。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質は、電池、コンデンサ、センサー、エレクトロクロミックデバイス、半導体デバイスなどの電気化学素子における固体電解質層として利用することができる。

【0014】本発明のイオン伝導性高分子固体電解質の交流インピーダンス法による25℃のイオン伝導度は、その電解質の構成要素である非水電解液の伝導率に大きく影響を受けるとともに、それを超えるものではないが、固体化によってその伝導率の低下はほとんどなく、通常 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ を有する。本発明の固体電解質の動的粘弾性試験機〔RHEOMETRIC, INC (株) RDS-7700〕による粘弾性率は通常 $10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 以下、好ましくは $10^2 \sim 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 、より好ましくは、 $10^3 \sim 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ であり、複合する少なくとも1種の固体電解質は $10^4 \sim 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ であることがより好ましく、 $T_g$ は-30℃以下であり、100℃においても溶解することはない。伸びは20%以上で、最大400%程度まで破断することなく延伸変形に対する回復力を有する。また180度折り曲げても破断することはない。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質は、クリープメーター〔山電(株) RE-3305、プランジャー断面積20



m<sup>2</sup>、荷重30g)を使用してその歪量の時間変化を測定したところ、歪量は時間で変化せず低いクリープ特性を有する。クリープメーターを使用して荷重25g/cm<sup>2</sup>で本固体電解質を圧縮しても内部に含まれる電解液が流出することはない。更に、この粘弾性体は高い粘着性を示し、粘弾性体同士を張り合わせた後、剥離しようとしても材料破壊を生じ、張り合わせ面から剥がれることはない。

【0015】次に、本発明のイオン伝導性高分子固体電解質を電池電解質として用いる二次電池について詳述する。一般的に電池は正極活性物質からなる正極、負極活性物質からなる負極、セパレーター及び電解質により基本的に構成される。前記電池における電解質として、本発明の前記イオン伝導性高分子固体電解質を用いることにより、従来になく有利な電池を得ることができる。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質を電池に適用する場合、該固体電解質そのものにセパレーターとしての機能を持たせることが特徴である。また、弾性率の高い固体電解質膜を積層し、隔膜としての機能をもたせ、また、有機フィラー等の含有の代わりに弾性率の高い粒子化固体電解質を均一分散することにより強度をもたせることができ、さらに2種以上の固体電解質の複合化により、より高いイオン伝導度をもつ固体電解質を得ることができる。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質は、それ単独で粘弾性体であり、電池等の電気化学素子を形成する際、イオン伝導度を $10^{-4}\text{S/cm}$ 以上に保ったまま、弾性率を $10^2\text{dyn/cm}^2$ 以上のものとなる。特にイオン伝導度が $10^{-3}\text{S/cm}$ 以上の場合、弾性率は $10^2\sim 10^6\text{dyn/cm}^2$ であり、電気化学素子としても有効に働くことができる。本発明のイオン伝導性高分子固体電解質を電池における電解質として使用する場合には、前記架橋重合性化合物を電解液に溶解させた架橋重合性溶液を電池の構成要素、例えば電極あるいは通常用いられている固い固体電解質に塗布、含浸させ、その後、加熱或いは活性光線等の照射手段による架橋重合反応を行い、前記電池構成要素として一体化して形成させたイオン伝導性高分子固体電解質を用いるのが好ましい。このように電池構成要素と本発明のイオン伝導性高分子固体電解質が一体化していれば正極、負極等の電極反応及びイオンの移動をスムーズに進行させることができ電池内部抵抗を大幅に低減することができる。この電池構成要素とイオン伝導性高分子固体電解質の一体化は、電池を組み立てる前あるいは組み立て時に各電池構成要素に行ってもよい。

【0016】本発明の電池において用いられる正極活性物質は $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{S}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及びこれらとLiとの複合体(Li複合酸化物;  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 等)、有機物の熱重合物である一次元グラファイト化合物、フッ化カーボ

ン、グラファイト、あるいは $10^{-2}\text{S/cm}$ 以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリジフェニルベンジジン等の高分子及びこれらの誘導体が挙げられるが、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、無機材料に比べ比較的過放電に強い導電性高分子を使用することが好ましい。また導電性高分子は、成形、加工性の点でプラスチックであるために、従来になく特徴を生かすことができる。以上のような利点を導電性高分子は有しているものの、導電性高分子を正極に用いた二次電池には、活物質の密度が低い体積エネルギー密度が低く、また、電解液中に電極反応に充分たりだけの電解質が必要であり、且つ充放電反応に伴い電解液濃度の変化が大きいため、液抵抗などの変化が大きく、スムーズな充放電反応を行うには、過剰な電解質が必要となるという問題点がある。このことはエネルギー密度を向上させる点で不利となる。これに対し、体積エネルギー密度の高い活物質として、上記無機カルコゲナイド化合物、無機酸化物を正極に用いることが考えられるが、これらは充放電に伴う電極反応でカチオンの電極中の拡散速度が遅く、急速充放電が難しく、且つ、過放電に対し可逆性が悪く、サイクル寿命が低下するという問題点がある。また、無機活物質はそのままでは成形することが難しいため、結着剤として四弗化エチレン樹脂粉末等を用いて加圧成形することが多いが、その場合電極の機械的強度は充分とは言えないとともに、過放電についてもリチウムイオンが過剰に蓄積されると、結晶構造の破壊が起こり、二次電池としての機能を果たさなくなる。

【0017】このような不具合を解決するため、有機および無機の複合活物質を使用することが考えられる。この場合、使用される高分子活物質としてはいずれも電気化学ドーピングにより高い電気伝導度を示し、電極材料としては、 $10^{-2}\text{S/cm}$ 以上の電気伝導度を有することが要求される。また、イオンの拡散性においても高いイオン伝導度が要求される。これらの高分子材料は、電気伝導度の高さが集電能を有し、高分子としての結着能を持ち、更には活物質としても機能する。また導電性高分子は卑な電位において絶縁化するため、この複合正極が過放電状態になった時にも、導電性高分子が絶縁化するため内部に含む無機活物質に必要以上のリチウムイオンが蓄積されるのを防ぎ、無機活物質の結晶構造の破壊を防いでいる。結果として実質上過放電に強い電極を構成できることとなる。複合正極に用いられる導電性高分子とは、①活物質としての能力を有する、②電解液に溶解しない、③高分子材料間の結着性を有している、④導電性を示す材料であり、結着材として無機活物質を固定する。このとき、無機活物質は導電性高分子に全体を包

括される形となり、その結果、無機活物質の周りのすべてが導電性を帯びることとなる。このような導電性高分子としてはポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジンなどのレドックス活性材料をあげることができるが、特に含窒素化合物において顕著な効果がみられる。これらの導電性高分子材料には、導電性もさることながらイオンの拡散性においても高いイオン伝導性が要求される。これらのなかでも重量あたりの電気容量が比較的大きく、しかも汎用非水電解液中で、比較的安定に充放電を行うことのできる点でポリピロール、ポリアニリンあるいはこれらの共重合体が好ましい。さらに好ましくはポリアニリンである。複合正極に用いる無機活物質は電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的には、V, Co, Mn, Ni等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができ、電解液に安定な電極電位、電圧平坦性、エネルギー密度を考慮すると結晶性バナジウム酸化物が好ましく、特に、五酸化バナジウムが好ましい。その理由は、結晶性五酸化バナジウムの放電曲線の電位平坦部が、上記導電性高分子のアニオンの導入、脱離にともなう電極電位に比較的近いところにあることによる。

【0018】本発明の電池に用いられる負極材料としては炭素質材料が用いられる。炭素質負極活物質としてはグラファイト、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、本発明では、①フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400~800℃の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性乃至半導体炭素体、②石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を800~1300℃での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、③コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000℃以上の温度で還元雰囲気下で焼成することにより得られるもの、および天然グラファイトなどのグラファイト系炭素体が用いられる。そのうち、通常プロピレンカーボネートを用いると非黒鉛系の負極活物質は電気素子として有効に働かないが、この電解質の場合、非黒鉛系負極活物質を用いた場合においても、プロピレンカーボネートを含有する高分子固体電解質を用いると電気素子としても好ましい特性を有することができる。また、炭素体のシート化は炭素体と結着材から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着材を混合した塗料から塗布法により作製される。電極はこれを必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着等の方法により担持することにより製造することができる。

【0019】本発明に使用する正極集電体としては、例えば、ステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等か

らなる網や不織布があげられる。なかでも電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性等を考えるとアルミニウム、ステンレスを用いることが特に好ましい。さらに好ましくは、その軽量性、電気化学安定性からアルミニウムが好ましい。さらに本発明に使用される正極集電体層、および負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作製においては、粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムが好ましい。アルミニウムはやわらかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化処理を施すことができず、アルミニウム自体が変形してしまう。これに対してエッチング処理はアルミニウムの変形やその強度を大きく下げることなくミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

【0020】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下において部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。なお、非水溶媒及び電解質塩は十分に精製を行ない、水分20ppm以下としたもので、更に脱酸素及び脱窒素を行った電池グレードのものを使用し、すべての操作は不活性ガス雰囲気下で行った。また、イオン伝導度の測定温度は25℃で、対極として、底面を除いた内周面を絶縁テープで被覆したSUS製円筒状容器（内径20mm）を用い、この容器内に固体電解質を充填し、その固体電解質表面に、作用極として、直径18mmのSUS製円柱体を圧着させることによって行った（イオン伝導度測定用セル）。

#### 【0021】

##### 【実施例】

##### 実施例1

##### イオン伝導性高分子固体電解質（A）

非水溶媒：プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート（2／5／3：体積比）に溶解した1.8mol/l LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>溶液と0.2mol/l LiBF<sub>4</sub>溶液の当量混合物

（A）86部に単官能性モノマーとしてエトキシジエチレングリコールアクリレート13.8部、多官能性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート0.2部、光重合開始剤として、ベンゾインイソプロピルエーテル0.056部を添加混合溶解し、光重合性溶液（A-1）を調製した。次に前記当量混合物（A）8

6部に単官能性モノマーとしてエトキシジエチレングリコールアクリレート13.2部、多官能性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート0.8部、光重合開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテル0.056部を添加混合溶解し、光重合性溶液(A-2)を調製した。次に光重合性溶液(A-1)をイオン伝導度測定用セルに入れ、コールドミラー集光装置付高圧水銀灯にて照射し、電解液を固体化した。さらにその上に光重合性溶液(A-2)を入れ同様に照射し固体化した。このイオン伝導度を測定したところ、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、またそれぞれの弾性率は $3.3 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $7.2 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であり十分強固な粘弾性体を得られた。

#### 【0022】実施例2

##### イオン伝導性高分子固体電解質(B)

実施例1と同様に光重合性溶液(A-1)を調製し、次に光重合開始剤の代りに熱重合開始剤としてビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを用いる以外は同様に熱重合性溶液(B-1)を調製した。更に前記熱重合性溶液(B-1)5.0部をn-ヘキサン100.0部に混合し、回転数200rpmにて分散後、50℃加熱し、重合を行い約 $10 \mu\text{m}$ 粒子を得た。これを濾過分離後、光重合性溶液(A-1)に分散し(10vol%)、光照射し、固体化を行った。この固体化物のイオン伝導度を測定したところ $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、バルクの弾性率は $3.5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0023】実施例3

##### イオン伝導性高分子固体電解質(C)

電解質塩として、 $2 \text{ mol/l LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶液を使用する以外は実施例1と同様にして固体化を行い、イオン伝導性高分子固体電解質(C)を作製した。このイオン伝導性高分子電解質(C)のイオン伝導度を測定したところ $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、それぞれの弾性率は $2.8 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $5.0 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であり、充分強固な粘弾性体を得られた。

#### 【0024】実施例4

実施例3のイオン伝導性高分子電解質(C)の作製において、 $2 \text{ mol/l LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶液に代えて、 $2 \text{ mol/l LiBF}_4$ 溶液のみを使用する以外は実施例3と同様にして固体化を行った。この固体化物のイオン伝導度を測定したところ、 $4.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、また弾性率を測定したところ $1.3 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $3.8 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ であり充分強固な弾性体であったが、イオン伝導度に劣るものであった。

#### 【0025】実施例5

##### イオン伝導性高分子固体電解質(D)

$1.8 \text{ mol/l LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 溶液および

$0.2 \text{ mol/l LiBF}_4$ 溶液を使用する以外は、実施例1と同様にして固体化を行い、イオン伝導性高分子固体電解質(D)を作製した。このイオン伝導性高分子固体電解質(D)のイオン伝導度を測定したところ、 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、弾性率はそれぞれ $2.9 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $6.7 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0026】実施例6

電解質塩を $1.8 \text{ mol/l LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶液および $0.2 \text{ mol/l LiAsF}_6$ 溶液とした以外は実施例5と同様に固体化を行った。この固体化物のイオン伝導度を測定したところ、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、また弾性率を測定したところそれぞれ $1.5 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $3.3 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ で、イオン伝導度は十分に満足するものであったが、弾性率に劣るものであった。

#### 【0027】実施例7

実施例1の光重合性溶液(A-1)において、電解質塩として $2.0 \text{ mol/l LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶液、光重合性溶液(A-2)において電解質塩として $2.0 \text{ mol/l LiBF}_4$ 溶液とし、実施例1と同様にせず、光重合性溶液(A-1)を固体化し、その上に光重合性溶液(A-2)を固体化し、更にその上に光重合性溶液(A-1)を固体化積層し図1に示すような固体電解質を得た。この固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、それぞれの弾性率は $2.8 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $3.8 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ であり、充分強固な粘弾性体を得られた。

#### 【0028】実施例8

非水溶液として、プロピレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5:体積比)を用いた以外は、実施例1と同様に固体化を行った。この固体電解質のイオン伝導度を測定したところ $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、弾性率はそれぞれ $2.8 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $6.8 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0029】実施例9

単官能性モノマーをエトキシジエチレングリコールメタクリレート、多官能性モノマーをエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレートとした以外は実施例1と同様にして固体化を行った。この固体電解質のイオン伝導度を測定したところ $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、弾性率はそれぞれ $1.2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $2.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0030】実施例10

熱重合開始剤として、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを用いる以外は、実施例1と同様の組成にして、熱重合を所定温度で行い固体化した。この固体化物のイオン伝導度は $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、弾性率はそれぞれ $2.9 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $6.7 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

$m^2$ 、 $7.0 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0031】実施例11

光重合開始剤として、ベンゾインイソプロピルエーテル0.028部、熱重合開始剤としてビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.043部を併用混合して用いる以外は、実施例1と同様に高圧水銀灯にて照射し、固体化したところイオン伝導度は $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、弾性率はそれぞれ $3.6 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 、 $7.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0032】実施例12

単官能性モノマーとして、エトキシジエチレングリコールトリアクリレート13.2部、3官能性モノマーとして、トリメチロールプロパントリアクリレート0.8部、熱重合開始剤として、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを混合し、その溶液1.0部を $n$ -ヘキサン100部に分散混合し、回転数150rpmで所定温度熱重合し、約 $5 \mu\text{m}$ の粒子を得た。これをフィラーとして濾過分離後、光重合開始液(A-1)に分散し(10vol%)、光照射し、固体化を行った。このイオン伝導度を測定したところ、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。またバルクの弾性率は、 $3.7 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

#### 【0033】比較例1

非水溶媒：プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(2/5/3：体積比)に溶解した $2.0 \text{ mol/l}$  LiAsF<sub>6</sub>溶液86部を単官能性モノマーとしてエトキシジエチレングリコールアクリレート13.7部、多官能性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート0.3部、光重合開始剤として、ベンゾインイソプロピルエーテル0.056部を添加混合溶解し、光重合性溶液を調整した。これをイオン伝導度測定用セルに入れ、コールドミラー集光型装置付高圧水銀灯にて照射し、電解液を固体化した。このイオン伝導度を測定したところ、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、また弾性率は $6.7 \times 10^2 \text{ dyn/cm}^2$ であり、イオン伝導度は満足するものの弾性率が劣るものであった。

#### 【0034】実施例13

##### 電気化学素子の作製

##### 1. 正極の作製

硫酸および酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて化学重合で合成したポリアニリン12部を $N$ -メチルピロリドン60部に溶解し、該溶液に結晶性五酸化バジウム(平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ )を加えて、不活性雰囲気下でロールミル法を用いて混合分散して正極用塗料を調整した。これを大気中にてワイヤーバーを用いて $20 \mu\text{m}$ アルミニウム電解箔上に塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 15分間乾燥させ、膜厚 $30 \mu\text{m}$ の正極を作製した。

##### 【0035】2. 負極の作製

ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学KF-1000)15部を $N$ -メチルピロリドン35部に溶解し、更に溶液に天然黒鉛を50部加えた組成物をロールミル法にて不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調整した。これを大気中にてワイヤーバーにて $20 \mu\text{m}$ 銅箔上に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ 20分間乾燥させ、膜厚 $60 \mu\text{m}$ の電極を作製した。上記正極及び負極に光重合溶液(A-1)を浸透させ、高圧水銀灯を照射して、電解液を固体化した。さらにその上に光重合性溶液(A-2)を塗布し、同様に固化した(図1)。これらを積層して、発電素子部に均一に圧力をかけつつ三辺を封止し、残りの一辺を減圧下、封止して電池を作製した。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、0.7mAの電流で、電池電圧が0Vになるまで充電し、1時間の休止後、0.7mAの電流で電池電圧が0.8Vまで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初期と100サイクル目の放電容量は初期が12.5mAhで100サイクル後が12.2mAhであった。また、短絡しない充分な固体強度をもった電気化学素子が作製できた。

#### 【0036】実施例14

光重合製溶液のかわりに分散液(A)(光重合性)を用いる以外は、実施例13と同様に行って固体化した(図2)。この固体電解質を使用して実施例13と同様に作製した電気化学素子は、充放電試験によると放電容量は初期が12.7mAhで100サイクル後が12.3mAhであった。また、短絡を防止できる充分な固体強度を持った電気化学素子が作製できた。

#### 【0037】実施例15

実施例13の負極用炭素材料として天然黒鉛25部、コークスを $2500^\circ\text{C}$ 還元雰囲気下で焼成した炭素体(非黒鉛)を用いて同様に電池を作製した。放電容量は初期が12.7mAh、100サイクル後が12.5mAhであった。これら炭素体を用いることにより電解液の分解のない負極となり、電池としてガス発生が押さえられる。

#### 【0038】以下、本発明の実施態様を示す。

1. 電解質塩を含有し、架橋型高分子をマトリクスとする高分子固体電解質において、該マトリクスが少なくとも2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物であることを特徴とするイオン伝導性高分子固体電解質。
2. 少なくとも1種の架橋型高分子が単官能性モノマーと多官能性モノマーを含有する架橋重合性組成物を架橋重合して形成されたものである前記1のイオン伝導性高分子固体電解質。
3. 単官能性モノマーおよび/または多官能性モノマーが、(メタ)アクリレートのモノマーあるいはプレポリマーである前記1ないし2のイオン伝導性高分子固体電解質。
4. 多官能性モノマーが炭素以外の酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を含むものである前記1

ないし 3 のイオン伝導性高分子固体電解質。

5. 多官能性モノマーが 3 官能性モノマーである前記 1 ないし 4 のイオン伝導性高分子固体電解質。

6. 3 官能性モノマーが 3 官能不飽和カルボン酸エステルである前記 5 のイオン伝導性高分子固体電解質。

7. 少なくとも 2 種の異なる弾性率の架橋型高分子が、単官能性モノマーに対する 3 官能不飽和カルボン酸エステルの添加量を変化させて形成されたものである前記 6 のイオン伝導性高分子固体電解質。

【0039】8. 少なくとも 1 種の架橋型高分子が光重合開始剤および熱重合開始剤を併用した架橋重合性組成物を架橋重合して形成されたものである前記 1 ないし 7 のイオン伝導性高分子固体電解質。

9. 光重合開始剤がベンゾインイソプロピルエーテル、熱重合開始剤がビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネートである前記 8 のイオン伝導性高分子固体電解質。

10. 架橋型高分子の複合物が、少なくとも 2 種の異なる弾性率の架橋型高分子の積層物である前記 1 ないし 9 のイオン伝導性高分子固体電解質。

11. 架橋型高分子の複合物が、少なくとも 1 種以上の架橋型高分子の微粒子を、弾性率の異なる少なくとも 1 種以上の架橋型高分子よりなる層中へ均一に分散させた分散物である前記 1 ないし 9 のイオン伝導性高分子固体電解質。

12. 微粒子を構成する架橋型高分子の弾性率が、該微粒子を分散させた層を構成する架橋型高分子の弾性率より大きいものである前記 11 のイオン伝導性高分子固体電解質。

13. 微粒子がフィラーとして十分な物性を有するものである前記 11 ないし 12 のイオン伝導性高分子固体電解質。

14. イオン伝導性高分子固体電解質が、導電性高分子材料と複合化されたものである前記 1 ないし 13 のイオン伝導性高分子固体電解質。

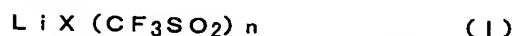
15. イオン伝導性高分子固体電解質が、電池の構成部材と複合一体化して形成されたものである前記 1 ないし 14 のイオン伝導性高分子固体電解質。

16. 構成部材が電極である前記 14 のイオン伝導性高分子固体電解質。

17. 構成部材がセパレーターである前記 15 のイオン伝導性高分子固体電解質。

【0040】18. 電解質塩が下式(1)で表わされるスルホン酸塩である前記 1 ないし 17 のイオン伝導性高分子固体電解質。

【化3】

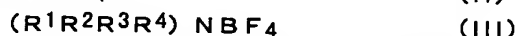


〔式中、XはN、C、BまたはCR基(Rはアルキル基)であり、nは1~3の整数。〕

19. 電解質塩として、さらに下式(II)および(III)

1) よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のテトラフルオロボレート塩を含有するものである前記 18 のイオン伝導性高分子固体電解質。

【化4】



〔式中、 $R^1R^2R^3R^4$ は同一または相異なっているも良いアルキル基、また、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属を表わす。〕

20. 各架橋型高分子中に含有される電解質塩の種類が、それぞれ異なるものである前記 1 ないし 19 のイオン伝導性高分子固体電解質。

21. イオン伝導性高分子固体電解質が、プロピレンカーボネートを含有するものである前記 1 ないし 20 のイオン伝導性高分子固体電解質。

【0041】22. イオン伝導性高分子固体電解質が、さらにジメチルカーボネートを含有するものである前記 21 のイオン伝導性高分子固体電解質。

23. 前記 1 ないし 22 のイオン伝導性高分子固体電解質を構成要素として有する電気化学素子。

24. イオン伝導性高分子固体電解質が電気化学素子の構成部材と一体化して形成されたものである前記 23 の電気化学素子。

25. 電気化学素子の構成部材が導電性高分子材料あるいは導電性物質ブレンド高分子材料で構成されたものである前記 24 の電気化学素子。

26. 電気化学素子が 2 次電池である前記 23 ~ 25 の電気化学素子。

27. 負極活物質が非黒鉛である前記 26 の電気化学素子。

【0042】

【効果】

1. 請求項 1

異なる弾性率を持つ架橋型高分子を複合することにより、より強固なイオン伝導性高分子固体電解質(粘弾性体)が得られた。

2. 請求項 2

イオン伝導度、弾性率ともに劣化のないイオン伝導性高分子固体電解質(粘弾性体)が得られた。

3. 請求項 3

炭素以外のヘテロ原子は電解質塩のイオン化を促進させ固体電解質のイオン伝導度を向上させ、強度を向上させたイオン伝導性高分子固体電解質(粘弾性体)が得られた。

4. 請求項 4

より高い弾性率をもつイオン伝導性高分子固体電解質(粘弾性体)が得られた。

5. 請求項 5

特に異なる弾性率を持つ架橋型高分子を積層することにより隔膜を必要としない強固なイオン伝導性高分子固体

電解質（粘弾性体）が得られ、電池の内部抵抗をおさえられた。

#### 6. 請求項 6 および 7

粒子状電解質を複合することにより、フィラーを必要としない強固なイオン伝導性高分子固体電解質（粘弾性体）が得られ、電池の内部抵抗をおさえることができた。

#### 7. 請求項 8

前式（I）で表わされるスルホン酸塩を含有させることにより、弾性率を劣化することなくイオン伝導度が向上したイオン伝導性高分子固体電解質（粘弾性体）が得られた。

#### 8. 請求項 9

電解質塩として前式（II）及び（III）で表されるテトラフルオロボレート塩をさらに含有させることにより、前記のものに比べてさらに弾性率の劣化のないイオン伝導性高分子固体電解質（粘弾性体）が得られた。

#### 9. 請求項 10

異なる弾性率を持つ架橋型高分子層中に別々の電解質塩を含有することにより、より高い弾性率を持つイオン伝導性高分子固体電解質（粘弾性体）が得られた。

#### 10. 請求項 11

プロピレンカーボネートを含有させることにより、イオン伝導度が劣化することなく、弾性率が向上したイオン伝導性高分子固体電解質（粘弾性体）が得られた。

#### 11. 請求項 12

プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートを含有していると、イオン伝導度、弾性率ともに良好なイオン伝導性高分子固体電解質（粘弾性体）が得られた。

#### 12. 請求項 13、14 および 15

液もれがなく、かつ、短絡をも防止した全固体電気化学素子を作製できた。

#### 【図面の簡単な説明】

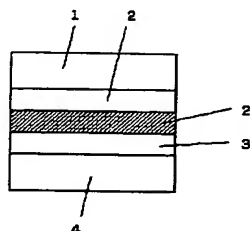
【図 1】弾性率の異なる 2 種の架橋型高分子の積層物と電極の一体化物

【図 2】弾性率の異なる 2 種の架橋型高分子の分散物と電極の一体化物

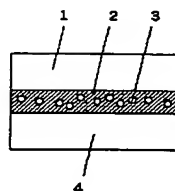
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 架橋型高分子 A
- 3 架橋型高分子 B
- 4 負極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 L 33/14

H 01 M 10/40

// H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号

F I

C 08 L 33/14

H 01 M 10/40

6/18

技術表示箇所

B

E